

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-256080

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

H01G 4/33

H01B 3/12

H01G 4/10

(21)Application number : 09-057543

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 12.03.1997

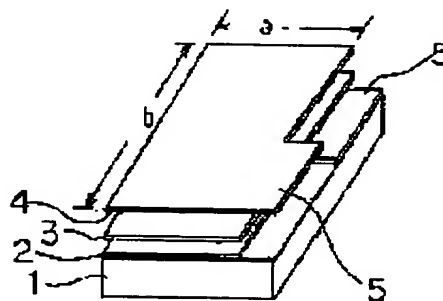
(72)Inventor : NANBU SHINJI
FUKUMARU FUMIO
NAGAKARI SHIYOUKEN
KAMIGAKI YASUYO

(54) THIN FILM CAPACITOR AND STACKED THIN FILM CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure a high capacity required for a high speed digital circuit while reducing inductance by forming a rectangular electrode having short and long sides, a dielectric thin film and a rectangular electrode sequentially on a substrate and forming a capacity take-out part on the long side in same direction of the rectangular electrode.

SOLUTION: A rectangular electrode 2 having short and long sides a , b is formed on the upper surface of a substrate 1 and then a dielectric thin film 3 and a rectangular electrode 4 are formed sequentially on the upper surface of the rectangular electrode 2. A capacity take-out part 5 is then formed on the long side b in same direction of the rectangular electrodes 2, 4 and the current flow through the upper and lower electrodes 2, 4 of the dielectric thin film 3 is reversed. The ratio b/a of the short and long sides is preferably set at 2 or above. Bumps are formed of solder, or the like, at the capacity take-out part 5 and connected with an external circuit.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-256080

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
H 0 1 G 4/33		H 0 1 G 4/06 1 0 2
H 0 1 B 3/12	3 0 3	H 0 1 B 3/12 3 0 3
H 0 1 G 4/10		H 0 1 G 4/10

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-57543

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月12日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 南部 信次

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 福丸 文雄

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 永俣 尚謙

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

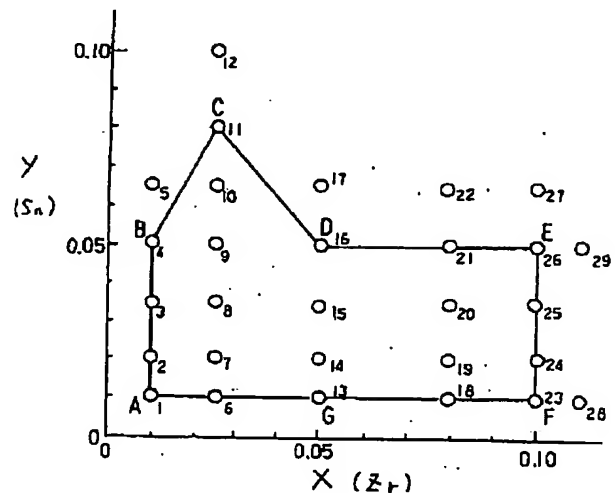
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜コンデンサおよび積層型薄膜コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 高速デジタル回路に対応可能な、大容量で、かつ低インダクタンスの薄膜コンデンサおよび積層型薄膜コンデンサを提供する。

【解決手段】 基板上に、短辺と長辺とからなる長方形電極、誘電体薄膜、前記長方形電極を順次形成してなり、前記長方形電極の同一方向の長辺にそれぞれ容量取出部を形成してなるもので、長辺の長さを a 、短辺の長さを b とした時、 b/a が 2 以上であることが望ましい。また、誘電体薄膜として、金属元素として Pb 、 Mg 、 Nb を含むペロブスカイト型複合酸化物結晶からなる膜厚 $1\mu m$ 以下の誘電体薄膜であって、 $100MHz$ (室温) での比誘電率が 2000 以上で、かつ比誘電率の温度特性が $\pm 15\%$ 以内であり、直流電界 $5V/\mu m$ 印加時の比誘電率の減少率が 40% 以内のものが用いられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、短辺と長辺とからなる長方形状電極、誘電体薄膜、前記長方形状電極を順次形成してなり、前記長方形状電極の同一方向の長辺にそれぞれ容量取出部を形成してなることを特徴とする薄膜コンデンサ。

【請求項2】短辺の長さをa、長辺の長さをbとした時、 b/a が2以上であることを特徴とする請求項1記載の薄膜コンデンサ。

【請求項3】誘電体薄膜は、金属元素としてPb、MgおよびNbを含むペロブスカイト型複合酸化物結晶からなる膜厚 $2\mu\text{m}$ 以下の薄膜であって、測定周波数 1kHz （室温）での比誘電率が2500以上、 100MHz （室温）での比誘電率が2000以上であり、かつ比誘電率の温度特性が $\pm 15\%$ 以内（ $-40^\circ\text{C}\sim 85^\circ\text{C}$ ）であり、直流電界 $5\text{V}/\mu\text{m}$ 印加時の比誘電率の減少率が40%以内であることを特徴とする請求項1または2記載の薄膜コンデンサ。

【請求項4】誘電体薄膜は、金属元素としてBa、Ti、ZrおよびSnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる薄膜であって、これらの成分を $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ と表した時のxおよびyが、図1における線分A-B-C-D-E-F-Aで囲まれる範囲内にあり、かつ、ペロブスカイト結晶の平均結晶粒径dが $0.10\sim 0.25\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または2記載の薄膜コンデンサ。

(x , y)

A (0.01 , 0.01)

B (0.01 , 0.05)

C (0.025 , 0.08)

D (0.05 , 0.05)

E (0.10 , 0.05)

F (0.10 , 0.01)

【請求項5】基板上に、短辺と長辺とからなる複数の長方形状電極と、複数の誘電体薄膜とを交互に積層してなり、前記長方形状電極の同一方向の長辺にそれぞれ容量取出部を形成してなることを特徴とする積層型薄膜コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜コンデンサおよび積層型薄膜コンデンサに関し、特に、高速動作する電気回路に配設され、高周波ノイズのバイパス用、もしくは電源電圧の変動防止用に供される、大容量、低インダクタンスの薄膜コンデンサおよび積層型薄膜コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、高機能化に伴い、電子機器内に設置される電子部品にも小型化、薄型化、高周波対応などの要求が強くなってきている。特に大量の

情報を高速に処理する必要のあるコンピュータの高速デジタル回路では、メインフレームをはじめパーソナルコンピュータレベルにおいても、CPUチップ内のクロック周波数は 100MHz から数百 MHz 、チップ間バスのクロック周波数も 30MHz から 75MHz と高速化が顕著である。

【0003】また、LSIの集積度が高まりチップ内の素子数の増大につれ、消費電力を抑えるために電源電圧は低下の傾向にある。これらIC回路の高速化、高密度化、低電圧化に伴い、コンデンサ等の受動部品も小型大容量化と併せて、高周波もしくは高速パルスに対して優れた特性を示すことが必要になってきている。

【0004】コンデンサを小型高容量にするためには一対の電極に挟持された誘電体を薄くし、薄膜化することが最も有効である。薄膜化は上述した電圧の低下の傾向にも適合している。一方、IC回路の高速動作に伴う諸問題は各素子の小型化よりも一層深刻な問題である。このうち、コンデンサの役割である高周波ノイズの除去機能において、特に重要となるのは、論理回路の同時切り替えが同時に発生したときに生ずる電源電圧の瞬間的な低下を、コンデンサに蓄積されたエネルギーを瞬時に供給することにより低減する機能である。いわゆるデカップリングコンデンサである。

【0005】デカップリングコンデンサに要求される性能は、クロック周波数よりも速い負荷部の電流変動に対して、いかにすばやく電流を供給できるかにある。従って、 100MHz から 1GHz における周波数領域に対してコンデンサとして確実に機能しなければならない。しかし、実際のコンデンサ素子は静電容量成分の他に、抵抗成分、インダクタンス成分を持つ。容量成分のインピーダンスは周波数増加とともに減少し、インダクタンス成分は周波数の増加とともに増大する。

【0006】すなわち、コンデンサの静電容量をC、インダクタンスをLとすると、この素子の共振周波数は $f_0 = 1/(2\pi\sqrt{CL})$ と書け、共振周波数でのインピーダンスが抵抗成分Rを与える。 $f < f_0$ ではこの素子は電荷供給源のコンデンサとしてふるまい、逆に $f > f_0$ ではインダクタンスとしてふるまい、この素子自体が高周波ノイズの発生源となってしまう。このため、ICの動作周波数が高くなるにつれ、コンデンサ素子自体の持つインダクタンスが、供給すべき過渡電流を制限してしまい、ロジック回路側の電源電圧の瞬時低下、または新たな電圧ノイズを発生させてしまう。結果として、ロジック回路上のエラーを引き起こしてしまう。

【0007】特に最近のLSIは総素子数の増大による消費電力増大を抑えるために電源電圧は低下しており、電源電圧の許容変動幅も小さくなっている。従って、高速動作時の電圧変動幅を最小に抑えるため、デカップリングコンデンサ素子自身の持つインダクタンスを減少さ

せ、 f_0 をICの動作周波数よりも高周波側にもってゆくことが望まれている。

【0008】コンデンサのインダクタンスは電極構造やその大きさに依存することが知られており、電極形状とそこを流れる高周波電流分布の最適化が必要であるが、それにも限界がある。電荷の供給源としてのデカップリングコンデンサを考えれば、低インダクタンスのみならず、電圧変動をできるだけ小さくするためには大容量であることが必要である。

【0009】しかしながら、上記式から理解できるように、単に容量を大きくすれば、 f_0 が小さくなり高周波でのコンデンサとしての機能が劣化してしまう。高周波特性の観点からは、Cを小さくしなければならないが、電源電圧の瞬時低下に対応する電荷供給源としては大容量が必要であり、この二律背反を解決しなければ1GHzまでのクロック周波数に対応できるデカップリングコンデンサの実現は困難である。

【0010】ところで、インダクタンスを減少させる方法は3種類考えられる。第1は電流経路の長さを最小にする方法、第2は電流経路をループ構造としループ断面面積を最小にする方法、第3は電流経路をn個に分配して実効的なインダクタンスを $1/n$ にする方法である。

【0011】第1の方法は、単位面積あたりの容量を増加させて小型化を図ればよく、コンデンサ素子を薄膜化・小型化することにより達成できる。大容量で高周波特性の良好なコンデンサを得る目的で、誘電体厚さを $1\mu\text{m}$ 以下に薄膜化した例として特開昭60-94716号公報がある。

【0012】薄膜誘電体層を利用した例としては特開平4-211191号、特開平8-88318号があるが、コンデンサの単位面積当たりの容量は最大で、 $4\text{ nF}/\text{mm}^2$ 程度にとどまっている。

【0013】第2の方法は、一本の電流経路が形成する磁場を、近接する別の電流経路が形成する磁場により相殺低減する効果であるから、コンデンサを形成する一対の電極板、または電極層に流れる電流の向きをできるだけ同一方向にしないようにすればよい。

【0014】第3の方法では、多数に分割したコンデンサを並列接続することによって低インダクタンス化が図れると同時に低インピーダンス化が実現できる。分割された一つ一つのコンデンサの容量は小さく、高周波特性を示す共振周波数 f_0 を大きくすることができ、このことは文献(T. H. Hubung他、IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, Vol.37, NO.2 (1995), 155)においても、チップ間バスのプリント基板に多数のチップコンデンサを配置した例において、理論的・実験的に実証されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現行の積層チップコンデンサにおいては実現可能なインダクタ

ンスの値はたかだか100pHであり、容量が100nFのデカップリングコンデンサでは、共振周波数 f_0 は50MHz程度となる。それゆえ、今後の数百MHzから1GHzの高速デジタル回路に対応するためには、少なくともインダクタンスが数十pH以下のレベルのデカップリングコンデンサが必要となる。

【0016】さらに、パッケージや多層基板に内蔵されるタイプにおいても、同様の課題が存在する。コンデンサの低インダクタンス化を図る方法は前述したように、3種類の方法があるが、上記大幅な低インダクタンス化を図るには数百MHzにおいても高い比誘電率を示す誘電体薄膜を用いて、1) 電極面積を小さくし、2) 対面する電極に流れる電流を逆方向にし、その電流経路をできるだけ短くする構造を実現し、3) 並列分割構造により共振周波数を100MHz以上にする必要がある。

【0017】一方、チタン酸バリウムに代表される、自発分極をもち、高い比誘電率を示す強誘電体においては、薄膜化にしたがってその比誘電率が減少してゆく事実が最近明らかにされつつあり、チタン酸バリウムやジルコン酸チタン酸鉛では $1\mu\text{m}$ 以下の膜厚では比誘電率はたかだか1000程度以下であり、高容量の観点からも限界がある。

【0018】さらに、1000以上の高い比誘電率をもつ強誘電体では、その巨視的な自発分極が高周波に応答できなくなり、数十MHz以上での周波数分散(周波数とともに、比誘電率が大幅に減少すること)を示すことが知られている。高速デジタルIC回路でのノイズは、広いバンド幅にわたる高周波成分を含むため、高周波における誘電分散を示す材料では正常な電荷供給源としての機能を果たせない可能性がある。

【0019】本発明は、数百MHzから1GHzの高速デジタル回路に対応する大容量で、かつ低インダクタンスの薄膜コンデンサおよび積層型薄膜コンデンサを提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜コンデンサは、基板上に、短辺と長辺とからなる長方形電極、誘電体薄膜、前記長方形電極を順次形成してなり、前記長方形電極の同一方向の長辺にそれぞれ容量取出部を形成してなるものである。ここで、長辺の長さをa、短辺の長さをbとした時、 b/a が2以上であることが望ましい。

【0021】さらに、誘電体薄膜は、金属元素としてPb、MgおよびNbを含むペロブスカイト型複合酸化物結晶からなる膜厚 $2\mu\text{m}$ 以下の薄膜であって、測定周波数1kHz(室温)での比誘電率が2500以上、100MHz(室温)での比誘電率が2000以上であり、かつ比誘電率の温度特性が $\pm 15\%$ 以内($-40^\circ\text{C}\sim 85^\circ\text{C}$)であり、直流電界 $5\text{ V}/\mu\text{m}$ 印加時の比誘電率の減少率が40%以内であることが望ましい。

【0022】また、誘電体薄膜は、金属元素としてBa、Ti、ZrおよびSnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる薄膜であって、これらの成分を $Ba_{1-x-y}Ti_xZr_ySn_zO_3$ と表した時のxおよびyが、図1における線分A-B-C-D-E-F-Aで囲まれる範囲内にあり、かつ、ペロブスカイト結晶の平均結晶粒径dが0.10~0.25 μm であることが望ましい。

【0023】

	(x , y)
A	(0.01 , 0.01)
B	(0.01 , 0.05)
C	(0.025 , 0.08)
D	(0.05 , 0.05)
E	(0.10 , 0.05)
F	(0.10 , 0.01)

本発明の積層型薄膜コンデンサは、基板上に、短辺と長辺とからなる複数の長形状電極と、複数の誘電体薄膜とを交互に積層してなり、前記長形状電極の同一方向の長辺にそれぞれ容量取出部を形成してなるものである。

【0024】

【作用】本発明の薄膜コンデンサおよび積層型薄膜コンデンサでは、長形状電極の長辺に、同一方向に容量取出部を形成したので、電極を流れる電流の向きが逆方向となり、しかも、電流の流れる経路を短くでき、これにより、低インダクタンス化を図ることができる。特に、長形状電極の短辺の長さをa、長辺の長さをbとした時、 b/a が2以上である場合にはインダクタンスを最小とすることが可能となる。

【0025】そして、上記薄膜コンデンサおよび積層型薄膜コンデンサの誘電体薄膜として、上記した所定の組成のものを用いることにより、容量を増大することができ、しかも上記した誘電体薄膜は比誘電率の周波数依存性が小さいため、高周波領域においても高い比誘電率を有することができ、高周波領域における容量を増大することができる。

【0026】従って、本発明の薄膜コンデンサおよび積層型薄膜コンデンサでは、高周波においても高容量、低インダクタンスを達成することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の薄膜コンデンサは、基板上に、短辺と長辺とからなる長形状電極、誘電体薄膜、前記長形状電極を順次形成してなり、長形状電極の同一方向の長辺にそれぞれ容量取出部を形成してなるものである。

【0028】図2に本発明の薄膜コンデンサの基本構成の例を示す。この図2において、基板1の上面には短辺aと長辺bとからなる長形状電極2が形成され、この長形状電極2の上面には誘電体薄膜3が形成され、こ

の誘電体薄膜3の上面には長形状電極4が形成されている。そして、容量取出部5が電極2、4の同一方向の長辺bに形成されており、誘電体薄膜3の上下の電極2、4に流れる電流が逆方向とされている。

【0029】尚、図3に従来の薄膜コンデンサを示す。従来の薄膜コンデンサでは、基板11の上面には短辺aと長辺bとからなる長形状電極12が形成され、この長形状電極12の上面には誘電体薄膜13が形成され、この誘電体薄膜13の上面には長形状電極14が形成されている。そして、容量取出部15は電極12、14の対向する短辺aに形成されており、誘電体薄膜13の上下の電極12、14に流れる電流が同一方向とされている。

【0030】本発明で用いられる基板としては、アルミナ、サファイア、MgO単結晶、SrTiO₃単結晶、チタン被覆シリコン、または銅(Cu)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、スズ(Sn)、ステンレススティール(Fe)薄膜もしくは薄板が望ましい。特に、薄膜との反応性が小さく、安価で強度が大きく、かつ金属薄膜の結晶性という点からアルミナ、サファイアが望ましく、高周波領域における低抵抗化の点で銅(Cu)薄板または銅(Cu)薄膜が望ましい。

【0031】また、本発明の長形状電極は、例えば、白金(Pt)、金(Au)、パラジウム(Pd)、銅(Cu)薄膜等からなるもので、これらのうちでも白金(Pt)と金(Au)薄膜が最適である。Pt、Auは誘電体との反応性が小さく、また酸化されにくい為、誘電体との界面に低誘電率相が形成されにくい為である。

【0032】電極形成は、蒸着、メタライズ、CVD、スパッタ法により作製できるが、低温合成が可能で誘電体薄膜との反応が抑止できるマグネトロンスパッタ法などの気相合成法が望ましい。

【0033】本発明の長形状電極は短辺と長辺とからなるものであるが、短辺と長辺が同一長さの正方形電極も含まれる概念である。そして、長辺に容量取出部が形成され、かつ、短辺の長さをa、長辺の長さをbとした時、 b/a が2以上である場合には、低インダクタンス化をさらに促進できる。容量取出部には、例えば、ハンダ等によりパンプが形成され外部回路に接続される。

【0034】また、誘電体薄膜は、金属元素としてPb、MgおよびNbを含むペロブスカイト型複合酸化物結晶からなる膜厚2 μm 以下の薄膜であって、測定周波数1kHz(室温)での比誘電率が2500以上、100MHz(室温)での比誘電率が2000以上であり、かつ比誘電率の温度特性が $\pm 15\%$ 以内($-40^\circ C \sim 85^\circ C$)であり、直流電界5V/ μm 印加時の比誘電率の減少率が40%以内であるものが望ましい。

【0035】また、誘電体薄膜の他の例として、金属元素としてBa、Ti、ZrおよびSnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる薄膜であって、これらの

成分を $BaTi_{1-x}Zr_xSn_yO_3$ と表した時の x および y が、図 1 における線分 A-B-C-D-E-F-A で囲まれる範囲内にあり、かつ、ペロブスカイト結晶の平均結晶粒径 d が $0.10 \sim 0.25 \mu m$ のものも用いられる。

【0036】尚、本発明においては上記した誘電体薄膜が特に望ましいが、上記した以外の PZT、PLZT、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 Ta_2O_5 等の誘電体薄膜であっても良く、特に限定されるものではない。このような誘電体薄膜層は、PVD法、CVD法、ゾルゲル法等の公知の方法により作製される。

【0037】上記した Pb-Mg-Nb 系および $BaTi_{1-x}Zr_xSn_yO_3$ で表される組成の誘電体薄膜が望ましい理由は、巨視的な自発分極を持たないため高周波での誘電分散が小さく、かつナノメータースケールにおけるイオン配列のゆらぎによって高い比誘電率を示すことが理論的に予測されたためである。これらバルク形態におけるナノメータースケールの構造ゆらぎを変化させることなく薄膜形態として作製するためには、組成比およびナノスケールにおけるイオン配列を材料合成の初期の段階からコントロールできるゾル・ゲル法、またはマグネトロンスパッタや MOCVD 等の気相合成法が最適である。よって、薄膜候補材料として、バルクセラミックスにおいて、巨視的な自発分極はもたないが、局所的なナノメータースケールにおいて分極構造をとるいわゆる Pb 系リラクサー誘電体と、やはり自発分極をもたないが、相の共存によって高い誘電率を示す Ba (Zr , Sn , Ti) O_3 系材料に着目したのである。

【0038】Pb ($Mg_{1/3}$ $Nb_{2/3}$) O_3 (PMN) 薄膜の作製について説明する。

【0039】まず鉛 (Pb) の有機酸塩、無機塩、アルコキシドから選択される少なくとも 1 種の鉛化合物を R_1OH 、 $R_2OC_2H_4OH$ 、 R_3COOH (R_1 、 R_2 、 R_3 : 炭素数 1 以上のアルキル基) で示される溶媒に混合する。この時、鉛化合物が結晶水を含む場合には、作製した Pb 前駆体溶液中に水が存在しないように脱水処理する。

【0040】次に Mg、及び Nb の有機酸塩、無機塩、アルコキシドから選択される少なくとも 1 種の Mg 化合物、Nb 化合物を $Mg : Nb = 1 : 2$ のモル比で R_1OH 、 $R_2OC_2H_4OH$ 、 R_3COOH (R_1 、 R_2 、 R_3 : 炭素数 1 以上のアルキル基) で示される溶媒に混合する。混合後、所定の操作を行い、IR スペクトルにおいて $656 cm^{-1}$ 付近に吸収を有し、他の求核性の有機金属化合物の存在下においても安定な $Mg-O-Nb$ 結合を有する Mg Nb 複合アルコキシド分子を合成する。

【0041】IR スペクトルにおいて $656 cm^{-1}$ 付近に吸収を有する Mg Nb 複合アルコキシド分子を得るには、以下のような方法がある。(1) Mg および Nb の

アルコキシド原料を溶媒に混合し、溶媒の沸点まで溶液の温度を上昇させ、例えば酸等の触媒の共存下で還流操作を行うことにより、分子内での脱エーテル反応を促進する方法。(2) 上記のように Mg および Nb のアルコキシド原料を溶媒に混合し、溶媒の沸点まで溶液の温度を上昇させ、還流操作による複合化を行った後、無水酢酸、エタノールアミン等に代表される安定化剤を添加する方法。(3) Mg のカルボン酸塩と Nb のアルコキシドとの還流操作により、分子内での脱エステル反応を促進する方法。(4) Mg の水酸化物と Nb のアルコキシド、あるいは Mg のアルコキシドと Nb の水酸化物の還流操作により、分子内での脱アルコール反応を促進する方法。(5) 鉛前駆体の求核性を小さくする為、前述の無水酢酸、エタノールアミン等の安定化剤を添加する方法。以上のいずれかの手法を用いる事により、他の求核性有機金属化合物の存在下においても安定な $Mg-O-Nb$ 結合を有する $Mg Nb$ 複合アルコキシド分子を合成できる。これらのうちでも、安定な $Mg-O-Nb$ 結合を有するという点から、(2) および (3) の方法が望ましい。

【0042】また、合成した上記 $Mg Nb$ 複合アルコキシド溶液に水と溶媒の混合溶液を適下し、部分加水分解を行い、前述の $Mg Nb$ 複合アルコキシドが重縮合した $Mg Nb$ ゾルを形成させる。部分加水分解とは、分子内のアルコキシル基の一部を水酸基と置換し、置換された分子内での脱水、あるいは脱アルコール反応により、重縮合させる方法である。

【0043】作製した Pb 前駆体溶液と $Mg Nb$ 複合アルコキシド溶液、あるいは $Mg Nb$ ゾルを $Pb : (Mg + Nb) = 1 : 1$ のモル比で混合し、PMN 前駆体溶液とする。

【0044】作製した PMN 前駆体溶液を基板上にスピンコート法、ディップコート法、スプレー法等の手法により成膜する。

【0045】成膜後、 $300^\circ C \sim 400^\circ C$ の温度で 1 時間熱処理を行い、膜中に残留した有機物を燃焼させ、ゲル膜とする。1 回の膜厚は $0.1 \mu m$ 以下が望ましい。

【0046】成膜-熱処理を所定の膜厚になるまで繰り返した後、 $750^\circ C \sim 850^\circ C$ で焼成を行い、本発明の結晶質の誘電体薄膜が作製される。得られた誘電体薄膜の膜厚は $2 \mu m$ 以下であるが、これより厚くなると工程数が増加し、また、コンデンサを構成した場合、容量が小さくなるからである。誘電体薄膜の膜厚は、製造の容易性、膜質劣化の点で $1 \mu m$ 以下が望ましく、さらに膜の絶縁性を考慮すると特に $0.3 \mu m \sim 1 \mu m$ が望ましい。

【0047】このような PMN 薄膜は、 $Mg Nb$ 複合アルコキシド分子を合成する際、Mg 及び Nb の金属化合物間の反応促進、及び複合アルコキシド分子を安定化する手法を用い、他の求核性有機金属化合物の存在下にお

いても、安定なMg-O-Nb結合を有するMgNb複合アルコキシドを合成させ、このMgNb複合アルコキシド分子を含む溶液とPb前駆体溶液とを混合してPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃前駆体溶液を合成する点に特徴がある。

【0048】この様な手法で得られたMgNb前駆体溶液は、赤外吸収スペクトル（以下、IRスペクトル）において、656cm⁻¹付近に吸収を有し、溶液の段階で既にコランバイト（MgNb₂O₆）に近い構造を持つ、強固なMg-O-Nb結合を有するMgNb複合アルコキシド分子が形成されている。このため、他の求核性有機金属化合物（例えば酢酸鉛）に対して安定であり、Mg-O-Nb結合が破壊されることなく、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃前駆体が形成される。

【0049】このPMN前駆体溶液を塗布し、焼成することにより、本発明の誘電体薄膜が得られる。これにより、PMN薄膜の場合には、測定周波数1kHz（室温）での比誘電率が2500以上、100MHz（室温）での比誘電率が2000以上、比誘電率の温度特性が±15%以内（-40℃～85℃）、直流電界5V/μm印加時の比誘電率の減少率が40%以内となる。

【0050】また、上記のMgNb複合アルコキシド分子を部分的に加水分解処理することにより数nmオーダーのMgNbゾルが形成され、この数nmオーダーのMgNbゾルを含むPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃前駆体が形成される。このPMN前駆体溶液を塗布し、焼成することにより、本発明の誘電体薄膜が得られる。これにより、上記と同様の特性が得られる。

【0051】BaTi_{1-x-y}Zr_xSn_yO₃系薄膜について説明する。

【0052】本発明の誘電体薄膜は、BaTi_{1-x-y}Zr_xSn_yO₃と表した時、xとyが図1に示した関係にあり、しかも平均結晶粒径dが0.10～0.25μmを満足するものである。

【0053】ここでxとyが図1に示した線分A-B-C-D-E-F-Aで囲まれる範囲内としたのは、図1において線分B-C-D-Eよりも上方にある場合には、-25～85℃において静電容量の温度変化率が±8%よりも大きくなるからである。また、線分E-Fよりも右側にある場合、即ち、xが0.10よりも大きい場合には比誘電率が1200よりも小さくなるからである。

【0054】さらに、線分A-Bよりも左側にある場合、即ちxが0.01よりも小さい場合には、DCバイアスに対する比誘電率の変化率が30%よりも大きくなる傾向にあるからである。さらにまた、線分F-Aよりも下方にある場合、即ちyが0.01よりも小さい場合には、BaTiO₃のサイズ効果により比誘電率が小さくなる傾向にあるからである。

【0055】本発明においては、xとyとの関係が、図

1における線分A-B-D-G-Aで囲まれる範囲内にあることが、比誘電率が大きく、静電容量の温度特性およびDCバイアス特性を向上するという点から望ましい。ここで、点G(x, y)は(0.05, 0.01)である。

【0056】また、平均結晶粒径dを0.10～0.25μmとしたのは、平均結晶粒径dが0.10よりも小さい場合には比誘電率が小さく、その温度特性も悪くなるからである。また、平均結晶粒径dが0.25μmよりも大きくなると、DCバイアスに対する比誘電率の変化率が大きくなるからである。平均結晶粒径dは、比誘電率の向上という点から0.14～0.25μmであることが望ましい。

【0057】本発明の誘電体薄膜の膜厚は、耐絶縁性および膜の均質性という観点から、5μm以下、特に、0.3～1μmが望ましい。

【0058】本発明の誘電体薄膜は、先ず、金属元素としてBa, Ti, Zr, Snを含有するペロブスカイト型複合酸化物であって、これらの成分をBaTi_{1-x-y}Zr_xSn_yO₃と表した時のx及びyの値が図1の線分で囲まれる範囲内の原料溶液を作製し、この溶液を基板上に塗布した後、熱処理乾燥し、塗布と熱処理を繰り返して所望厚さの膜を形成し、焼成することにより得られる。

【0059】即ち、本発明の誘電体薄膜は、各成分の組成の制御、膜厚、微粒領域(0.05～1μm)での結晶粒径の制御が比較的容易な、以下のような方法で形成することが望ましい。

【0060】先ず、Ba, Ti, Zr, Snの各金属イオンを含有する有機酸塩、無機塩、あるいは金属アルコキシドのような有機金属化合物を出発原料とし、BaTi_{1-x-y}Zr_xSn_yO₃におけるx及びyの範囲が図1の線分の範囲内を満足する組成となるように混合し、原料溶液を調製する。次に、この原料溶液を基板上に塗布する。溶液の塗布はスピンコーティング、ディップコーティングなどの種々の方法により行うことができる。また、Ba(Ti, Zr)O₃およびBa(Ti, Sn)O₃溶液を別々に作製し、交互に塗布することにより、所望の組成に調製しても良い。

【0061】次に、こうして基板上に塗布された塗膜から有機物を取り除くために大気中で200～600℃で5秒～2分間熱処理を行い、この後、結晶化するために大気中で700～900℃で30秒～10分間結晶化用熱処理を行う。これらの塗布～結晶化用熱処理の一連のプロセスを繰り返すことにより所望の膜厚の誘電体薄膜を得、最後に0.10～0.25μmの平均結晶粒径を得るために酸素含有雰囲気中で1050～1140℃で10分間～3時間焼成を行い、5μm以下、例えば、膜厚0.3～2μmの本発明の誘電体薄膜を得る。平均結晶粒径は焼成温度や焼成時間により制御できる。

【0062】本発明においては、不可避不純物として、 Sr 、 Ca 、 Na 等が1重量%以下で混入する場合があるが、特性には影響はない。

【0063】また、得られた誘電体薄膜は、 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ で表される結晶相の他に、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ が析出しているとしても良い。

【0064】このような $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ 系薄膜では、 BaTiO_3 の Ti 原子を Zr 原子及び Sn 原子にて所定量置換することにより、3点の相転移点は室温付近にシフトし、室温で3種類の相転移ピークが重なることにより、高い比誘電率を実現している。

【0065】また、 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ と $\text{BaTi}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ では、同じBサイト置換量に対して3点の相転移点が異なる為、 $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ において x と y を調整することにより、高誘電率を保ちながら温度特性は良好になる。

【0066】さらに薄膜中の平均結晶粒径を細かくしていった場合、強誘電体的性質に常誘電体的性質が現れるために、比誘電率は多少低下するが直流電圧がかかった状態の比誘電率の低下が抑制され、DCバイアス特性は良好となる。

【0067】さらにまた、測定周波数100MHz（室温）のような高周波領域においても、強誘電性の起源である自発分極が消失するため自発分極に起因する誘電率の周波数分散が小さくなり、高周波領域においても大きな比誘電率を有する。

【0068】即ち、誘電体薄膜の比誘電率が、測定周波数1KHzおよび100MHzでそれぞれ1200および1100以上であり、静電容量の温度特性もコンデンサのJIS規格におけるB特性を満足し、且つ直流電圧印加による静電容量の減少率（DCバイアス特性）も5V/ μm の電界印加時に30%未満と小さいため、低周波においてだけでなく、バイパスコンデンサやデカップリングコンデンサのようなIC等の高周波回路用のコンデンサとして優れたセラミックコンデンサを得ることができる。

【0069】本発明の積層型薄膜コンデンサは、基板上に、短辺と長辺とからなる複数の長形状電極と、複数の誘電体薄膜とを交互に積層してなり、長形状電極の同一方向の長辺にそれぞれ容量取出部を形成してなるものであり、基板、電極、誘電体薄膜は上記した通りである。

【0070】本発明の積層型薄膜コンデンサの一実施例を図4および図5に示す。この積層型薄膜コンデンサは、短辺と長辺とからなる長形状電極21と、誘電体薄膜22とが交互に複数積層されており、しかも長形状電極21は奇数層の長形状電極21aと、偶数層の長形状電極21bとから構成されている。

【0071】そして、図5に示すように、長形状電極

21a、21bの同一方向の長辺にはそれぞれ容量取出部23a、23bが一個づつ形成され、奇数層の長形状電極21aに形成された容量取出部23aは端子電極25aと接続され、偶数層の長形状電極21bに形成された容量取出部23bは端子電極25bと接続されている。端子電極25a、25bはL字状に形成されており、その上面には、例えば、ハンダによりバンプが形成され外部回路に接続される。

【0072】また、最上層に形成される奇数層の長形状電極21aの上面には、誘電体薄膜22が形成され、端子電極25a、25bの絶縁が図られている。端子電極25aと長形状電極21bの側先端との間、端子電極25bと長形状電極21aの側先端との間は絶縁層、例えば、誘電体層と同一材料の絶縁材が充填され、絶縁が図られている。また、積層体の端子電極以外の側面にも誘電体層と同一材料の絶縁材が被覆され、絶縁が図られている。

【0073】このような積層型薄膜コンデンサの長形状電極21a、21bおよび誘電体薄膜22は上記と同様に形成される。図6～図9に、本発明の積層型薄膜コンデンサの概念図を示す。

【0074】

【実施例】先ず、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ からなる誘電体薄膜と、 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ として表される誘電体薄膜を作製し、その特性を評価した。

【0075】① $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ からなる誘電体薄膜の作製

酢酸MgとNbエトキシドを1：2のモル比で秤量し、2-メトキシエタノール中で還流操作（124℃で24時間）を行い、 MgNb 複合アルコキシド溶液（ $\text{Mg}=4.95\text{mmol}$ 、 $\text{Nb}=10.05\text{mmol}$ 、2-メトキシエタノール150mmol）を合成した。次に酢酸鉛（無水物）15mmolと150mmolの2-メトキシエタノールを混合し、120℃での蒸留操作により、Pb前駆体溶液を合成した。

【0076】 MgNb 前駆体溶液とPb前駆体溶液をモル比Pb： $(\text{Mg}+\text{Nb})=1：1$ になるよう混合し、室温で十分攪拌し、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ （PMN）前駆体溶液を合成した。この溶液の濃度を2-メトキシエタノールで約3倍に希釈し、塗布溶液とした。

【0077】電極となるPt（111）が650℃でスパッタ蒸着されたサファイア単結晶基板上の上記Pt電極の表面に、前記塗布溶液をスピンコーターで塗布し、乾燥させた後、300℃で熱処理を1分間行い、ゲル膜を作製した。塗布溶液の塗布-熱処理の操作を繰り返した後、830℃で1分間（大気中）の焼成を行い、膜厚0.5 μm 、1.0 μm 、2.0 μm の3種類のPb（ $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ ） O_3 薄膜を得た。得られた薄膜のX線回折結果より、ペロブスカイト生成率を計算するとそれぞれ約95%であった。

【0078】作製した全ての薄膜表面に直径0.2mmの金電極をスパッタ蒸着により形成し、薄膜コンデンサを作製し、LCRメータ（ヒュレットパッカード社製4284A）を用いて、25℃、1kHz（Ac100mV）の条件で比誘電率、誘電損失を求めた結果、それぞれ比誘電率が2620、誘電損失が0.036であった。また、図10に-40℃から+85℃の温度範囲での比誘電率の温度特性評価結果を示す。比誘電率 k の温度変化率（ $\Delta k/k$ （25℃））は-9.6%から+6.0%と±15%以内であった。尚、 Δk は-40℃から+85℃の比誘電率の変化量、 k （25℃）は25℃における比誘電率である。

【0079】図11に比誘電率の直流電界依存性を示す。直流電界5V/μmでの比誘電率の減少率は40%以内であった。

【0080】上記の薄膜コンデンサの1MHzから1.8GHzでのインピーダンス特性を、インピーダンスアナライザ（ヒュレットパッカード社製HP4291A）を用いて測定した。薄膜コンデンサの共振周波数が300MHz以上になるよう、電極面積および電極厚みを変更し、薄膜コンデンサの容量 C とインダクタンス L を調整した。測定周波数100MHzでのインピーダンスから容量を算出し、比誘電率を求めると、2040であった。図12に比誘電率の周波数特性を示す。また、温度特性および直流電界依存性は1kHzでの結果と同様であった。

【0081】②BaTi_{1-x} Zr_xSn_yO₃として表される誘電体薄膜の作製

出発原料であるテトライソープロポキシチタン、テトラ n -プロポキシジルコニウム及びテトライソープロポキシスズを、溶媒である2-メトキシエタノールに溶かし、それぞれ0.4M（mol/l）濃度のチタン溶液、ジルコニウム溶液及びスズ溶液を作製した。また金属バリウムを、溶媒である2-メトキシエタノールに溶解させ、0.4M濃度のバリウム溶液を作製した。これらの4種の溶液を、BaTi_{1-x} Zr_xSn_yO₃と表した時の x 及び y が表1の値となるように混合し、原料溶液を調製した。

【0082】ついで、これら各原料溶液を白金（Pt）

基板上にそれぞれスピンコートし、得られた塗膜に対して大気中300℃で1分間熱処理乾燥を行い、この後、大気中750℃で5分間結晶化用熱処理を行った。このようなスピンコートによる溶液の塗布から結晶化用熱処理までの一連のプロセスを30回繰り返して行い、膜厚が0.8μmの薄膜を形成し、酸素雰囲気中1050~1140℃で1時間焼成を行い、膜厚0.6μmで表1の平均結晶粒径 d を有する誘電体薄膜を得た。

【0083】得られた誘電体薄膜をX線回折測定（XRD）により分析を行ったところ、いずれもペロブスカイト型酸化物のピークが確認された。また誘電体薄膜を走査電子顕微鏡（SEM）により観察し、平均結晶粒径を測定した。さらに、誘電特性の評価は、誘電体薄膜上にAuを蒸着して上部電極とし、下部電極であるPt層と平板コンデンサを形成することにより行った。測定はLCRメータによって行い、測定周波数 $f=1$ kHz、印加電圧 $V_{rms}=100$ mVとした。室温での比誘電率（ K ）、誘電損失（ DF ）および-25℃と85℃の静電容量の変化率を測定し、これらの結果を表1に示す。

【0084】尚、-25℃の静電容量の変化率（%）は、-25℃の静電容量を C_{-25} とし、25℃の静電容量を C_{25} とした時、 $(C_{-25} - C_{25}) \times 100 / C_{25}$ で求め、85℃の静電容量の変化率（%）は、85℃の静電容量を C_{85} とし、25℃の静電容量を C_{25} とした時、 $(C_{85} - C_{25}) \times 100 / C_{25}$ で求めた。またDCバイアス特性を、電圧を印加しない場合の静電容量 C_0 、5V/μmの電圧を印加したときの静電容量 C_1 とした時に、 $(C_0 - C_1) / C_0 \times 100$ で求め、表1に記載した。

【0085】また、インピーダンスアナライザ（ヒュレットパッカード社製HP4291A、フィクスチャーHP16092A）を用いて1MHz~1.8GHzにおける特性評価をおこなった。インピーダンス一周波数特性の測定により、100MHz（室温）における等価直列容量を評価し、比誘電率を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0086】

【表1】

試料 No.	x値	y値	平均結晶 粒径 d (μm)	比誘電 率 K 1kHz	比誘電 率 K 100kHz	誘電損失 DF (%)	DCR特性 E=5V/ μm (Ω)	静電容量の 温度変化率 (%)	
								-25℃	85℃
1	0.010	0.010	0.25	1890	1701	2.76	24.3	-4.50	-4.2
2	0.010	0.020	0.22	1790	1629	2.62	24.2	-5.60	-2.2
3	0.010	0.035	0.21	1780	1655	2.43	25.1	-5.32	-3.0
4	0.010	0.050	0.19	1770	1663	2.23	27.0	-5.08	-3.9
5	0.010	0.065	0.17	1735	1648	2.15	29.2	-3.80	-13.5
6	0.025	0.010	0.20	1473	1369	2.42	17.3	-5.50	-1.4
7	0.025	0.020	0.17	1510	1419	2.23	17.5	-7.10	1.8
8	0.025	0.035	0.15	1520	1444	2.20	18.0	-6.50	1.9
9	0.025	0.050	0.14	1520	1444	2.06	19.9	-5.80	2.0
10	0.025	0.065	0.13	1500	1455	1.81	22.4	-6.00	-7.3
11	0.025	0.080	0.13	1325	1285	1.73	25.0	2.20	-7.7
12	0.025	0.100	0.10	1115	1093	1.55	26.1	12.50	-21.0
13	0.050	0.010	0.17	1490	1430	2.54	23.4	-5.40	-2.0
14	0.050	0.020	0.15	1540	1478	2.21	23.5	-6.20	1.6
15	0.050	0.035	0.14	1520	1474	2.16	25.1	-5.80	0.7
16	0.050	0.050	0.14	1505	1459	2.11	26.5	-5.30	0
17	0.050	0.065	0.12	1500	1470	1.76	28.6	-8.00	-13.3
18	0.080	0.010	0.15	1340	1299	2.37	18.6	-3.90	-1.6
19	0.080	0.020	0.14	1389	1352	2.10	18.3	-4.50	0.7
20	0.080	0.035	0.13	1375	1347	2.07	21.0	-4.30	0
21	0.080	0.050	0.12	1350	1323	2.00	22.5	-3.60	-0.9
22	0.080	0.065	0.11	1320	1293	1.92	23.5	-5.80	-14.0
23	0.100	0.010	0.13	1205	1169	2.20	14.7	-2.50	-1.1
24	0.100	0.020	0.13	1240	1202	2.01	15.3	-3.20	0
25	0.100	0.035	0.12	1225	1200	1.95	16.8	-2.70	-0.8
26	0.100	0.050	0.10	1200	1176	1.88	18.2	-2.10	-1.7
27	0.100	0.065	0.09	1170	1158	1.75	20.7	5.50	-13.2
28	0.110	0.010	0.12	1080	1058	2.11	11.0	-1.30	-0.7
29	0.110	0.050	0.08	1030	1019	1.67	16.0	-1.40	-3.1

【0087】表1から判るように、図1の点A、B、C、D、E、F、Aの線分で囲まれる本発明の誘電体薄膜は、1kHzおよび100MHz（室温）における比誘電率はそれぞれ1200および1100以上の高誘電率を有し、静電容量の温度変化率も±8%以下と小さく、また誘電損失も2.76%以下と小さいことが判る。

【0088】また0.10μm未満の粒径の試料（No. 27, 29）では、1kHzにおける比誘電率は1200未満であるか、100MHzの比誘電率が1100未満となってしまう。

【0089】また、本発明では、DCバイアスに対する静電容量の変化は、5V/μm印加時においても30%未満の低下であり、1kHzおよび100MHz（室温）における比誘電率はそれぞれ1200および1100以上であり、静電容量の温度変化率は±8%未満であることが判る。

【0090】実施例1

厚さ0.25mmのアルミナ焼結体基板上に第1のマスクパターンで白金ターゲットのスパッタにより第1の白金電極層を形成した。電極層の形成は高周波マグネトロンスパッタ法を用いた。スパッタ用ガスとしてプロセス

チャンバー内にArガスを導入し、真空排気により圧力は6.7Paに維持した。

【0091】プロセスチャンバー内には基板ホルダーと3個のターゲットホルダーが設置され、3種類のターゲット材料からのスパッタが可能である。スパッタ時には成膜する材料種のターゲット位置に基板ホルダーを移動させ、基板ターゲット間距離は60mmに固定した。

【0092】基板ホルダーとターゲット間には外部の高周波電源により13.56MHzの高周波電圧を印可し、ターゲット背面に設置された永久磁石により形成されたマグネトロンの磁界により、ターゲット近傍に高密度のプラズマを生成させてターゲット表面のスパッタを行った。高周波電圧の印可は3個のターゲットに独立に可能であり、本実施例では基板に最近接のターゲットにのみ印可してプラズマを生成した。基板ホルダーはヒータによる加熱機構を有しており、スパッタ成膜中の基板温度は一定となるよう制御した。

【0093】また、基板ホルダーに設置された基板のターゲット側には厚さ0.1mmの金属マスクが3種類設置されており、成膜パターンに応じて必要なマスクが基板成膜面にセットできる構造とした。

【0094】上記したようにして得られたPb (Mg

$1/3 \text{ Nb}_{2/3} \text{ O}_3$ からなる塗布溶液を、第1の電極層が形成されたアルミナ基板上にスピncerコーターで塗布し、乾燥させた後、 300°C で熱処理を1分間行い、ゲル膜を作製した。塗布溶液の塗布-熱処理の操作を繰り返した後、 830°C で1分間（大気中）の焼成を行い、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}) \text{ O}_3$ 薄膜を得た。

【0095】得られた上記誘電体薄膜の上にレジストを塗布しフォトリソグラフィ工程によって露光、現像し、これをマスクとするウェットエッチングにより、パターン形状に誘電体薄膜のパターニングを行った。その*10

試料 No.	電流 方向	a mm	b mm	b/a	容量C nF	C/ab nF/mm ²	インダクタンス L (pH)	抵抗R Ω	共振周波数 f ₀ (MHz)
1	逆	0.25	1.00	4.00	8.8	35	120	0.5	155
2	逆	0.35	0.70	2.00	8.7	35	130	0.5	147
3	逆	0.50	0.50	1.00	8.8	35	190	0.5	134
*4	逆	0.71	0.35	0.49	8.9	36	290	0.6	99
*5	逆	1.00	0.25	0.25	8.6	34	340	0.6	93
6	逆	0.30	0.30	1.00	3.1	34	150	0.4	233
*7	順	0.35	0.70	2.00	9.0	36	440	0.6	80
*8	順	0.71	0.35	0.49	9.0	36	840	0.6	58
*9	逆	0.50	1.00	2.00	1.1	2.2	2750	0.1	91

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0098】この表2から、例えば、試料番号4の場合、図2の構造で、 $a=0.71\text{mm}$ 、 $b=0.35\text{mm}$ であり、容量成分は 8.9nF 、インダクタンス成分 290pH の値を示し、共振周波数が 99MHz であり、共振周波数における抵抗成分（インピーダンス）が 0.6Ω であった。

【0099】また試料No. 1～8について、薄膜コンデンサを破断して走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行ったところ、誘電体薄膜の厚さは約 $0.5\mu\text{m}$ であった。また、 $a=0.35\text{mm}$ 、 $b=0.70\text{mm}$ の試料番号2の場合、容量成分は 8.7nF 、インダクタンス成分 130pH の値を示し、共振周波数が 147MHz であり、抵抗成分は 0.5Ω であった。また、電極面積をより小さくすれば容量、インダクタンス、抵抗のいずれの値も小さくすることが可能である。

【0100】また、図3の構造で対の電極に流れる電流が順方向の場合、 $a=0.71\text{mm}$ 、 $b=0.35\text{mm}$ のとき（試料番号8）、容量成分は 9.0nF 、インダクタンス成分は 840pH 、抵抗成分は 0.6Ω あり、共振周波数は 58MHz であった。さらに、電流経路が短い $a=0.35\text{mm}$ 、 $b=0.70\text{mm}$ のとき（試料番号7）の場合でも、容量成分は 9.0nF 、インダクタンス成分は 440pH 、抵抗成分は 0.6Ω であり、共振周波数は 80MHz であった。

【0101】試料番号1から9の結果を表2に示したが、試料番号9には BaTiO_3 のバルク焼結体より構成される厚み $10\mu\text{m}$ の単層コンデンサの結果を比較のために挿入した。単位面積当たりの容量が本発明の薄膜

*後、スパッタ法により第2の白金電極層を形成した。図2、図3に示すコンデンサを作製した。

【0096】作製した誘電体薄膜1層よりなる基本構造の薄膜コンデンサの 1MHz から 1.8GHz のインピーダンス特性を、インピーダンスアナライザー（ヒュレットパッカード社製HP4291A）を用いて測定した。結果を表2に示す。

【0097】

【表2】

コンデンサに比べ、一桁以上小さいことがわかる。

【0102】これら表2の結果から、一層当たりの容量が 1 から 10nF で、かつ単位面積当たり $20\text{nF}/\text{mm}^2$ 以上の大容量で、共振周波数が 100MHz 以上の単板コンデンサを得ることができるのは、電極に流れる電流が逆方向であるような電極構造をもち、図2のアスペクト比（ b/a ）が 1 以上、すなわちインダクタンスが 200pH 以下であることが必要であり、 b/a が 2 以上の時に最も好ましいことが判る。

【0103】図2および図3の両構造とも一層あたり $20\text{nF}/\text{mm}^2$ 以上の大容量が得られた。特に図2の構造をとり、前記PMN薄膜を用いて電極形状が $a=0.35\text{mm}$ 、 $b=0.70\text{mm}$ のとき、容量が 8.7nF （ $35\text{nF}/\text{mm}^2$ ）、インダクタンス 130pH 、共振周波数が 147MHz の特性を示したが、図3の構造では、容量はほぼ同等の値が得られるが、インダクタンスは 440pH で、共振周波数が 80MHz と低かった。この図3の電極構造は従来の積層チップコンデンサと同じであり、これではインダクタンスの値を従来レベルから大幅に減少させることはできず、 100MHz 以上の大容量デカップリングコンデンサは実現できないことが判る。

【0104】実施例2

$\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ （ $x=0.05$ 、 $y=0.02$ 、表1の試料No. 14）からなる塗布溶液を上記のように作製し、実施例1の試料と同様の電極形状の薄膜コンデンサを上記実施例1と同様にして作製した。この薄膜コンデンサの特性について上記実施例と同様に

して求めた。その結果を表3に記載した。

*【表3】

【0105】

*

試料 No.	電流 方向	a mm	b mm	b/a	容量C nF	C/ab nF/mm ²	インダクタンス L (pH)	抵抗R Ω	共振周波数 f ₀ (MHz)
10	逆	0.25	1.00	4.00	6.5	26	125	0.5	177
11	逆	0.35	0.70	2.00	6.5	26	130	0.5	172
12	逆	0.50	0.50	1.00	6.6	25	196	0.5	150
*13	逆	0.71	0.35	0.49	6.6	26	398	0.6	98
*14	逆	1.00	0.25	0.25	6.5	25	430	0.5	95
15	逆	0.30	0.30	1.00	2.3	24	160	0.4	260
*16	順	0.35	0.70	2.00	6.6	26	450	0.6	92
*17	順	0.71	0.35	0.49	6.7	25	895	0.6	65
*18	逆	0.50	1.00	2.00	1.1	2.2	2750	0.1	91

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0106】この表3から、一層当たりの容量が1から10 nFで、かつ単位面積当たり20 nF/mm²の大容量で、共振周波数が100 MHz以上の単板コンデンサを得ることができるのは、電極に流れる電流が逆方向であるような電極構造をもち、図2のアスペクト比(b/a)が1以上、すなわちインダクタンスが200 pH以下であることが判る。

【0107】実施例3

実施例1と同様にして、図4に示すような積層型薄膜コンデンサを作製した。

【0108】即ち、アルミナ基板上に白金電極をマグネトロンスパッタで作製し、その上にゾルゲル法で誘電体薄膜を作製するプロセスを繰り返すことにより行った。

【0109】また、端子電極として、最上部に取出電極部を2箇所設けた構造である。

【0110】作製した薄膜コンデンサの1 MHzから1.8 GHzでのインピーダンス特性を、インピーダンスアナライザ（ヒュレットパッカード社製HP4291A）を用いて測定した。有効電極面積が $a \times b = 0.35 \times 0.70 \text{ mm}^2$ で、誘電体薄膜が5層の場合、実効容量が42.5 nF（一層当たり、34.2 nF/mm²）、実効インダクタンスが35 pH、実効抵抗が100 mΩであり、共振周波数は130 MHzであった。さらに、電極面積が $a \times b = 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ で、誘電体薄膜が10層の場合には実効容量が14.3 nF（一層当たり、35.8 nF/mm²）、実効インダクタンスが20 pH、実効抵抗が55 mΩであり、共振周波数は298 MHzであった。

【0111】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明によれば、長方形電極の長辺に、同一方向に容量取出部を形成したので、電極を流れる電流の向きが逆方向となり、しかも、電流の流れる経路を短くでき、これにより、低インダクタンス化を図ることができる。また、高周波領域においても高い比誘電率を有する誘電体薄膜を用いることにより、高周波領域において大容量の薄膜コンデンサを

得ることができる。

【0112】よって、一層の単位面積当たり20 nF/mm²以上の大容量、かつ低インダクタンス（100 pH以下）、100 MHz以上の共振周波数をもつ薄膜デカップリングコンデンサを提供することができ、数100 MHzから1 GHzのクロック周波数で動作する高速デジタルIC回路における同時切り替えノイズの効果的な除去、および電源電圧の定常的な安定化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】組成式 $\text{BaTi}_{1-y}\text{Zr}_y\text{Sn}_y\text{O}_3$ において、横軸にx、縦軸にyを記載した図である。

【図2】本発明の薄膜コンデンサの基本構成を示す斜視図である

【図3】従来の薄膜コンデンサの基本構成を示す斜視図である

【図4】本発明の積層型薄膜コンデンサの基本構成を示す斜視図である

【図5】(a)は図3のa-a線に沿った断面図、

(b)は図3のb-b線に沿った断面図である。

【図6】本発明の積層型薄膜コンデンサの概念図を示す斜視図である。

【図7】図6のA方向から見た側面図である。

【図8】図6のB方向から見た側面図である。

【図9】図6のC方向から見た正面図である。

【図10】実施例で作製した $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 薄膜の測定周波数1 kHzにおける比誘電率の温度特性を示す図である。

【図11】実施例で作製した $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 薄膜の測定周波数1 kHzにおける比誘電率の直流電界依存性を示す図である。

【図12】実施例で作製した $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 薄膜の比誘電率の周波数特性を示す図である。

【符号の説明】

1・・・基板

2、4、21a、21b・・・長方形電極

(12)

特開平10-256080

21

22

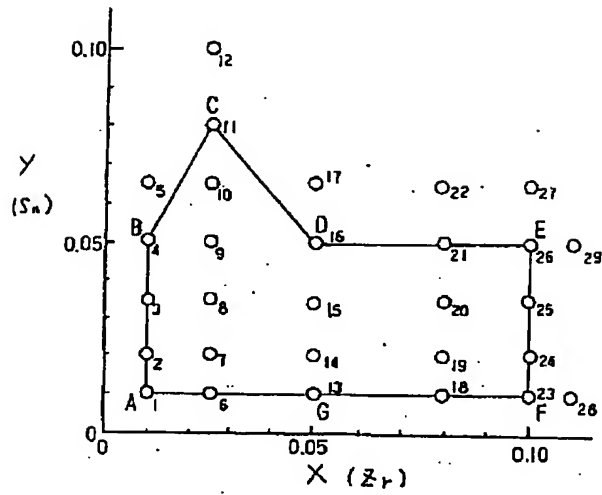
3、22・・・誘電体薄膜

* 25a、25b・・・端子電極

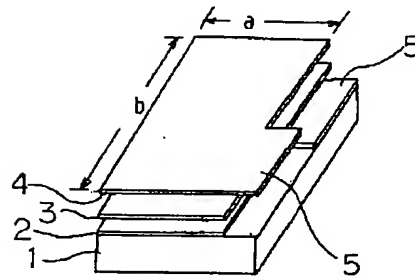
5、23a、23b・・・容量取出部

*

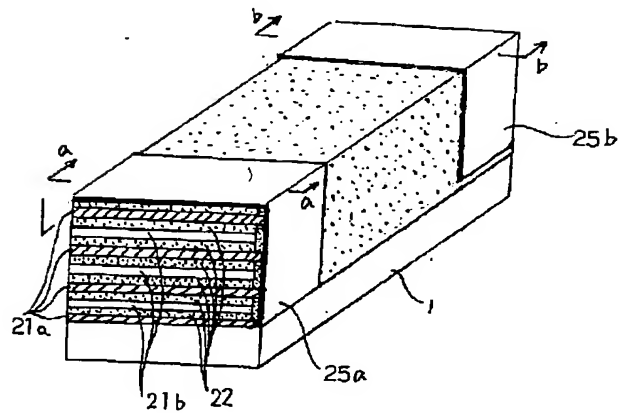
【図1】



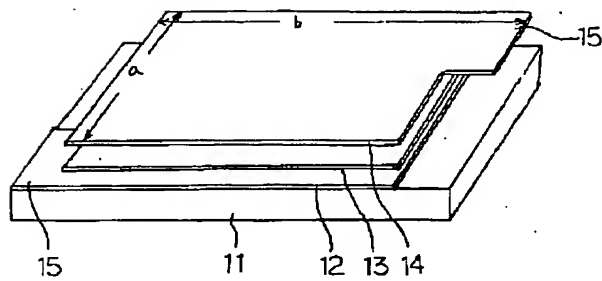
【図2】



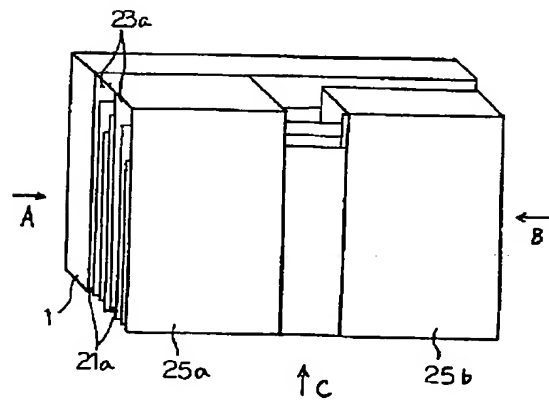
【図4】



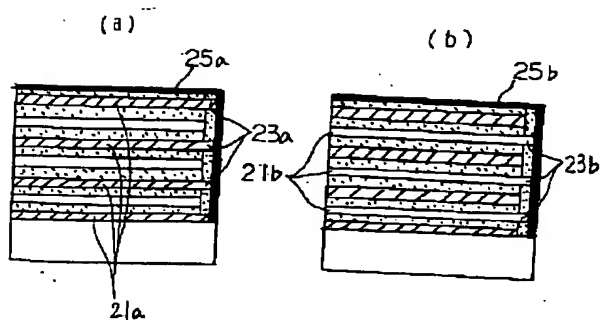
【図3】



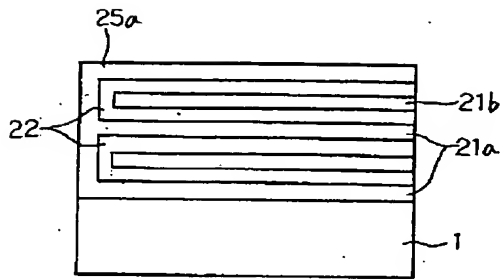
【図6】



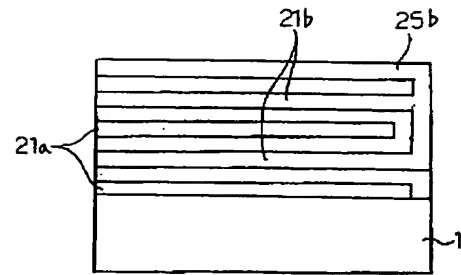
【図5】



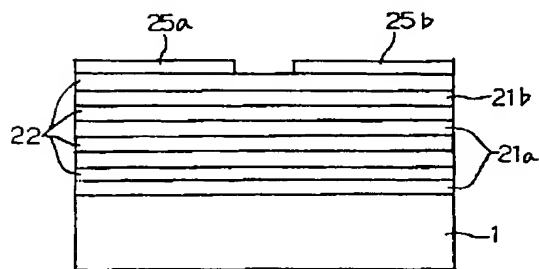
【図7】



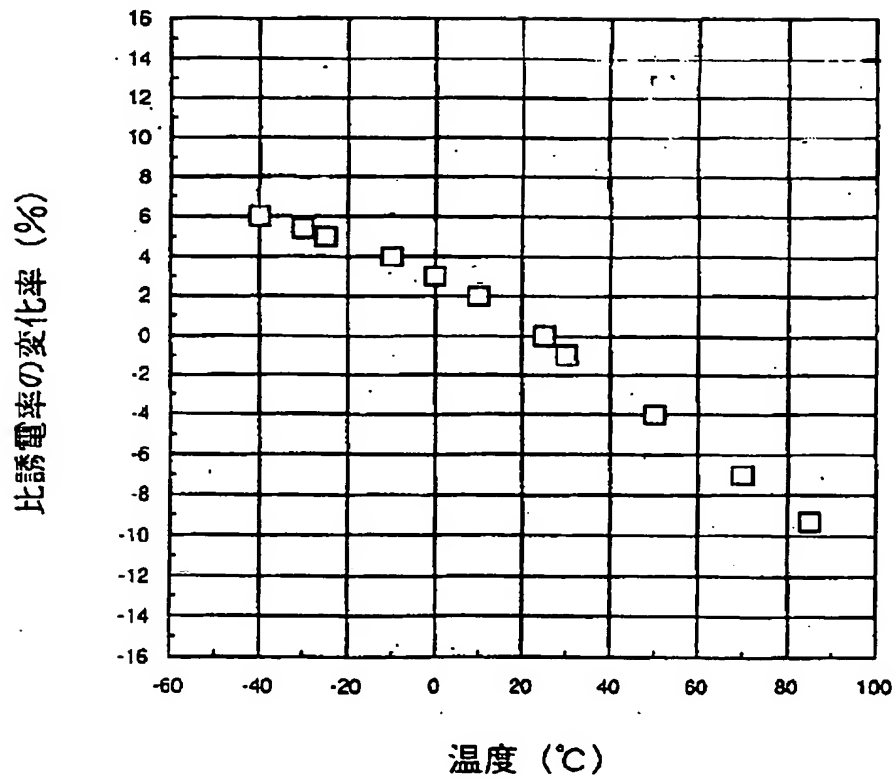
【図8】



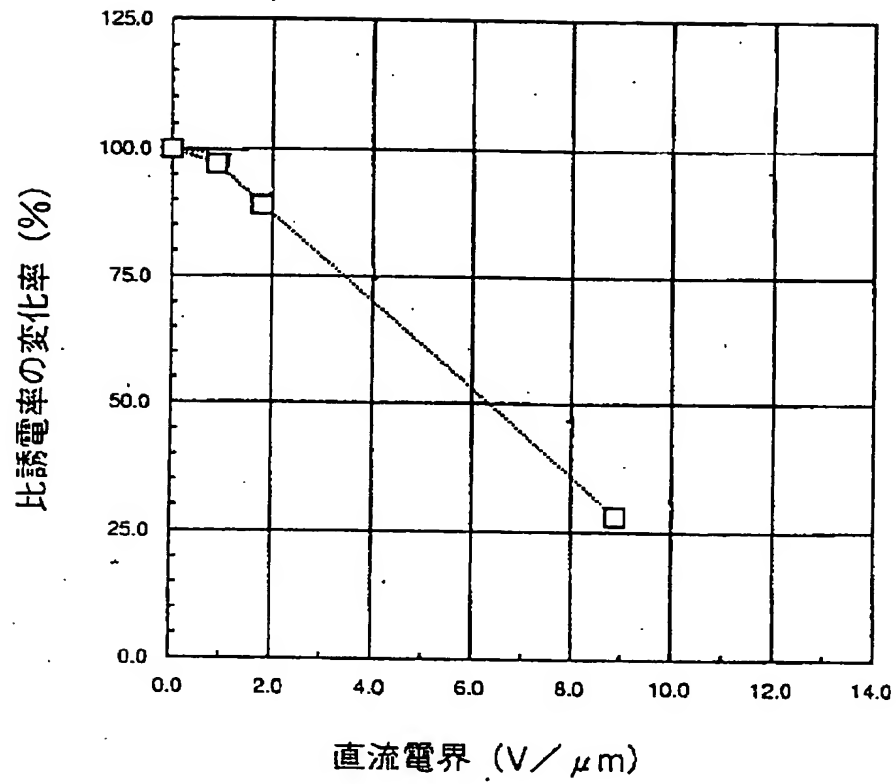
【図9】



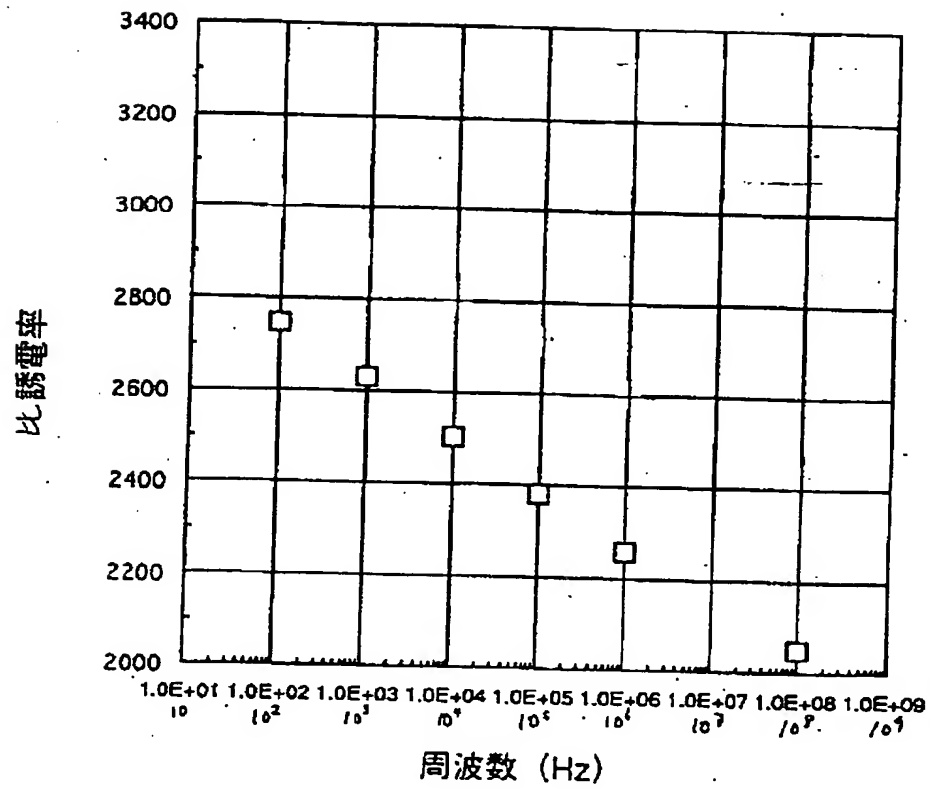
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 神垣 耕世
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A thin film capacitor which forms on a substrate a rectangular form electrode which consists of a shorter side and a long side, dielectric membrane, and said rectangular form electrode one by one, forms a capacity extraction part in a long side of a uniform direction of said rectangular form electrode, respectively, and is characterized by things.

[Claim 2] The thin film capacitor according to claim 1 characterized by b/a being two or more when the length of a and a long side is set to b for the length of a shorter side.

[Claim 3] Dielectric membrane is a thin film of 2 micrometers or less of thickness which consists of a perovskite type multiple oxide crystal which contains Pb, Mg, and Nb as a metallic element, Specific inductive capacity in 1 kHz (room temperature) of test frequencies is [specific inductive capacity in 2500 or more and 100 MHz (room temperature)] 2000 or more, And the thin film capacitor according to claim 1 or 2, wherein the temperature characteristics of specific inductive capacity are less than $(-40^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C})$ $\pm 15\%$ and percentage reduction of specific inductive capacity at the time of direct-current 5v/micrometer electric field impression is less than 40%.

[Claim 4] Dielectric membrane is a thin film which consists of a perovskite type multiple oxide which contains Ba, Ti, Zr, and Sn as a metallic element, these ingredients -- $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ -- a table -- in the bottom, x and y at the time, The thin film capacitor according to claim 1 or 2 which exists within limits surrounded by line segment A-B-C-D-E-F-A in drawing 1, and is characterized by the average crystal grain diameter d of a perovskite crystal being 0.10-0.25 micrometer.

	x	y
A	0.01	0.01
B	0.01	0.05
C	0.025	0.08
D	0.05	0.05
E	0.10	0.05
F	0.10	0.01

[Claim 5]A lamination type thin film capacitor which laminates by turns two or more rectangular form electrodes which consist of a shorter side and a long side on a substrate, and two or more dielectric membrane, forms a capacity extraction part in a long side of a uniform direction of said rectangular form electrode, respectively, and is characterized by things.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Especially this invention relates to the large scale, the thin film capacitor of low inductance, and lamination type thin film capacitor which are allocated in the electric circuit which carries out high-speed operation about a thin film capacitor and a lamination type thin film capacitor and with which the object for the bypass of a high frequency noise or change prevention of power supply voltage is presented.

[0002]

[Description of the Prior Art]The demand corresponding to a miniaturization, slimming down, and high frequency etc. is becoming strong with the miniaturization of electronic equipment, and advanced features also at the electronic parts installed in electronic equipment. In the high-speed digital circuit of the computer which needs to be processed at high speed, especially a lot of information. The clock frequency of 100 MHz to hundreds of MHz and the bus between chips also has [the clock frequency in a CPU chip] 30 to 75 MHz, and improvement in the speed remarkable also in a personal computer level including a mainframe.

[0003]In order for the degree of location of LSI to increase and to stop power consumption along with increase of the element number in a chip, power supply voltage is in the tendency of a fall. It is necessary to also combine passive components, such as a capacitor, with small large scale-ization in connection with improvement in the speed of these IC circuits, densification, and voltage lowering, and to show the characteristic outstanding to high frequency or a high-speed pulse.

[0004]In order to make a capacitor into small high capacity, it is most effective to make thin the dielectric pinched by the electrode of the couple and to thin-film-ize it. Thin film-ization conforms also to the tendency of a fall of the voltage mentioned above. On the other hand, many problems in accordance with the high-speed operation of an IC circuit are problems much more more serious than the miniaturization of each element. Among these, in the removing function of the high frequency noise which is a role of a capacitor, especially

becoming important is a function reduced by supplying the energy accumulated in the capacitor in the momentary fall of the power supply voltage produced when the simultaneous change of a logic circuit occurs simultaneously in an instant. It is what is called a decoupling capacitor.

[0005]The performance required of a decoupling capacitor is to the current variation of a load section quicker than a clock frequency to be able to supply [how] current quickly. Therefore, it must function from 100 MHz certainly as a capacitor to the frequency domain at 1 GHz. However, a actual capacitor element has a resistance component and inductance component other than an electrostatic capacity component. The impedance of a capacity component decreases with the increase in frequency, and an inductance component increases with the increase in frequency.

[0006]That is, if electric capacity of a capacitor is set to C and inductance is set to L, the resonance frequency of this element can be written to be $f_0 = 1/(2\pi\sqrt{CL})$, and the impedance in resonance frequency will give the resistance component R. At $f < f_0$, this element is served as a capacitor of the source of charge supply, conversely, by $f > f_0$, it will act as inductance and this element itself will be a source of release of a high frequency noise. For this reason, the inductance which the capacitor element itself has will restrict the transient current which should be supplied, and will generate the instant fall of the power supply voltage by the side of a logical circuit, or a new voltage voice as the clock frequency of IC becomes high. The error on a logical circuit will be caused as a result.

[0007]In order that especially the latest LSI may suppress the power consumption increase by increase of the total element number, power supply voltage is falling, and the acceptable variation range of power supply voltage is also small. Therefore, in order to hold down the voltage variation range at the time of high-speed operation to the minimum, the inductance which the decoupling capacitor element itself has is decreased, and to have f_0 in the high frequency side rather than the clock frequency of IC is desired.

[0008]Although it is known that it will be dependent on electrode structure or its size and the inductance of a capacitor needs optimization of electrode shape and the high-frequency-current distribution which flows through that, there is a limit also in it. Considering the decoupling capacitor as a supply source of an electric charge, in order to make not only low inductance but a voltage variation as small as possible, it is required to be large scale.

[0009]However, if capacity is only enlarged so that he can understand from the above-mentioned formula, f_0 will become small and the function as a capacitor in high frequency will deteriorate. Although C must be made small from a viewpoint of a high frequency characteristic, as a source of charge supply corresponding to the instant fall of power supply voltage, large scale is required, and if this antimony is not solved, realization of the decoupling capacitor which can respond to the clock frequency up to 1 GHz is difficult.

[0010]By the way, three kinds of methods of decreasing inductance are considered. They

are the way the 1st makes the length of a current route the minimum, the method of making the 2nd current route loop structure and making loop disconnection area the minimum, and the method of the 3rd distributing a current route to n pieces, and setting effectual inductance to $1/n$.

[0011]The 1st method makes the capacity per unit area increase, should just attain a miniaturization, and can attain a capacitor element thin-film-izing and by miniaturizing. There is JP,60-94716,A as an example which thin-film-ized dielectric thickness to 1 micrometer or less in order to obtain a capacitor with a good high frequency characteristic with large scale.

[0012]Although there are JP,4-211191,A and JP,8-88318,A as an example using a thin-film-dielectrics layer, the capacity per unit area of a capacitor is the maximum, and remains in the 4 nF/mm^2 grade.

[0013]What is necessary is just to keep it from making a uniform direction the direction of current which flows into the electrode plate or electrode layer of the couple which forms a capacitor as much as possible, since the 2nd method is an effect which carries out offset reduction of the magnetic field which one current route forms by the magnetic field which approaching another current route forms.

[0014]In the 3rd method, while low inductance-ization can be attained by carrying out multiple connection of the capacitor divided into a large number, low impedance-ization is realizable. The capacity of each divided capacitor is small and resonance frequency f_0 which shows a high frequency characteristic can be enlarged, this -- literature (Vol.37, IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, and NO.2 (1995) besides T. H. Hubung.) 155) it is alike, it also sets and proves theoretically and experimentally in the example which has arranged many chip capacitors to the printed circuit board of the bus between chips.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]however -- in the present laminated chip capacitor -- the value of realizable inductance -- at most -- it is 100pH and, as for resonance frequency f_0 , capacity is set to about 50 MHz with the decoupling capacitor of 100nF. So, in order to correspond to a 1-GHz high-speed digital circuit from hundreds of MHz of future, the decoupling capacitor of the level of tens of or less pH is needed for inductance at least.

[0016]The same technical problem exists also in the type built in a package or a multilayer substrate. The method of attaining low inductance-ization of a capacitor has three kinds of methods, as mentioned above, but. the above -- using the dielectric membrane which shows high specific inductive capacity also in hundreds of MHz for attaining large low inductance-ization, 1) An electrode area is made small, it is necessary to make into an opposite direction the current which flows into the electrode which carries out 2 confrontations, and to realize structure which shortens the current route as much as possible, and resonance frequency needs to be not less than 100 MHz with 3 parallel block construction.

[0017]In the ferroelectric which is represented by barium titanate on the other hand and in which it has spontaneous polarization and high specific inductive capacity is shown, The fact that the specific inductive capacity decreases according to thin-film-izing is clarified these days, in barium titanate or PZT, specific inductive capacity is at most about [1000 or less], and there is a limit also from a viewpoint of high capacity at 1 micrometer or less of thickness.

[0018]It is known for the ferroelectric with high specific inductive capacity of 1000 or more that it becomes impossible for the macroscopic spontaneous polarization to answer high frequency, and the frequency dispersion (specific inductive capacity should decrease substantially with frequency) in not less than tens of MHz is shown. Since the noise in a high-speed digital IC circuit contains the high frequency component covering a wide bandwidth, it may be unable to achieve the function as a normal source of charge supply with the material in which the dielectric dispersion in high frequency is shown.

[0019]This invention is the large scale which can respond to a 1-GHz high-speed digital circuit from hundreds of MHz, and an object of this invention is to provide the thin film capacitor and lamination type thin film capacitor of low inductance.

[0020]

[Means for Solving the Problem]A thin film capacitor of this invention forms on a substrate a rectangular form electrode which consists of a shorter side and a long side, dielectric membrane, and said rectangular form electrode one by one, and forms a capacity extraction part in a long side of a uniform direction of said rectangular form electrode, respectively. Here, when the length of a and a shorter side is set to b for the length of a long side, it is desirable for b/a to be two or more.

[0021]Dielectric membrane is a thin film of 2 micrometers or less of thickness which consists of a perovskite type multiple oxide crystal which contains Pb, Mg, and Nb as a metallic element, Specific inductive capacity in 1 kHz (room temperature) of test frequencies is [specific inductive capacity in 2500 or more and 100 MHz (room temperature)] 2000 or more, and the temperature characteristics of specific inductive capacity are less than $(-40^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C})$ $\pm 15\%$, and it is desirable for percentage reduction of specific inductive capacity at the time of direct-current 5v/micrometer electric field impression to be less than 40%.

[0022]Dielectric membrane is a thin film which consists of a perovskite type multiple oxide which contains Ba, Ti, Zr, and Sn as a metallic element, these ingredients -- $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ -- a table -- in the bottom, x and y at the time, It is within limits surrounded by line segment A-B-C-D-E-F-A in drawing 1, and it is desirable for the average crystal grain diameter d of a perovskite crystal to be 0.10-0.25 micrometer.

[0023]

(x , y)
 A (0. 0 1 , 0. 0 1)
 B (0. 0 1 , 0. 0 5)
 C (0. 0 2 5, 0. 0 8)
 D (0. 0 5 , 0. 0 5)
 E (0. 1 0 , 0. 0 5)
 F (0. 1 0 , 0. 0 1)

A lamination type thin film capacitor of this invention laminates by turns two or more rectangular form electrodes which consist of a shorter side and a long side on a substrate, and two or more dielectric membrane, and forms a capacity extraction part in a long side of a uniform direction of said rectangular form electrode, respectively.

[0024]

[Function]In the thin film capacitor and lamination type thin film capacitor of this invention, to the long side of a rectangular form electrode, since the capacity extraction part was formed in the uniform direction, the direction of current which flows through an electrode turns into an opposite direction, moreover the course into which current flows can be shortened, and, thereby, low inductance-ization can be attained. When the length of a and a long side is especially set to b for the length of the shorter side of a rectangular form electrode, and b/a is two or more, it becomes possible to make inductance into the minimum.

[0025]And by using the thing of the above-mentioned predetermined presentation as dielectric membrane of the above-mentioned thin film capacitor and a lamination type thin film capacitor, Since the dielectric membrane which could increase and moreover described capacity above has the small frequency dependence of specific inductive capacity, also in a high frequency region, it can have high specific inductive capacity, and can increase the capacity in a high frequency region.

[0026]Therefore, in the thin film capacitor and lamination type thin film capacitor of this invention, high capacity and low inductance can be attained also in high frequency.

[0027]

[Embodiment of the Invention]The thin film capacitor of this invention forms on a substrate the rectangular form electrode which consists of a shorter side and a long side, dielectric membrane, and said rectangular form electrode one by one, and forms a capacity extraction part in the long side of the uniform direction of a rectangular form electrode, respectively.

[0028]The example of the basic constitution of the thin film capacitor of this invention is shown in drawing 2. In this drawing 2, the rectangular form electrode 2 which becomes the upper surface of the substrate 1 from the shorter side a and the long side b is formed, the dielectric membrane 3 is formed in the upper surface of this rectangular form electrode 2, and the rectangular form electrode 4 is formed in the upper surface of this dielectric membrane 3. And the capacity extraction part 5 is formed in the long side b of the uniform

direction of the electrodes 2 and 4, and let the current which flows into the electrodes 2 and 4 of the upper and lower sides of the dielectric membrane 3 be an opposite direction.

[0029]The conventional thin film capacitor is shown in drawing 3. In the conventional thin film capacitor, the rectangular form electrode 12 which becomes the upper surface of the substrate 11 from the shorter side a and the long side b is formed, the dielectric membrane 13 is formed in the upper surface of this rectangular form electrode 12, and the rectangular form electrode 14 is formed in the upper surface of this dielectric membrane 13. And the capacity extraction part 15 is formed in the shorter side a which the electrodes 12 and 14 counter, and let the current which flows into the electrodes 12 and 14 of the upper and lower sides of the dielectric membrane 13 be a uniform direction.

[0030]As a substrate used by this invention, alumina, sapphire, a MgO single crystal, a SrTiO_3 single crystal, titanium covering silicon or copper (Cu), nickel (nickel), titanium (Ti), tin (Sn), a stainless steel (Fe) thin film, or sheet metal is desirable. Reactivity with a thin film is small especially, it is cheap, and intensity is large, and copper (Cu) sheet metal or a copper (Cu) thin film is desirable from the point of the crystallinity of a metal thin film in respect of low-resistance-izing [in / desirably / for alumina and sapphire / a high frequency region].

[0031]The rectangular form electrode of this invention consists of platinum (Pt), gold (Au), palladium (Pd), a copper (Cu) thin film, etc., for example, and platinum (Pt) and its golden (Au) thin film are the optimal also among these. Since reactivity with a dielectric is small and cannot oxidize easily, Pt and Au are because a lower dielectric constant phase is hard to be formed in an interface with a dielectric.

[0032]Although electrode formation is producible by vacuum evaporation, metallizing, CVD, and a sputtering technique, low-temperature composition is possible for it, and its vapor phase synthetic methods, such as the magnetron sputtering method which can deter a reaction with dielectric membrane, are desirable.

[0033]Although the rectangular form electrode of this invention consists of a shorter side and a long side, a shorter side and a long side are the concepts in which the square-like electrode of the same length is also contained. And when a capacity extraction part is formed in a long side, and the length of a and a long side is set to b for the length of a shorter side and b/a is two or more, low inductance-ization can be promoted further. Bengbu is formed in a capacity extraction part with solder etc., and it is connected to it in an external circuit, for example.

[0034]Dielectric membrane is a thin film of 2 micrometers or less of thickness which consists of a perovskite type multiple oxide crystal which contains Pb, Mg, and Nb as a metallic element, and the specific inductive capacity in 1 kHz (room temperature) of test frequencies is [the specific inductive capacity in 2500 or more and 100 MHz (room temperature)] 2000 or more.

And the temperature characteristics of specific inductive capacity are less than (-40 ** - 85 **)

time of direct-current 5v/micrometer electric field impression is less than 40% is desirable.

[0035]It is a thin film which consists of a perovskite type multiple oxide which contains Ba, Ti, Zr, and Sn as a metallic element as other examples of dielectric membrane, these ingredients -- $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ -- a table -- in the bottom, x and y at the time, It is within limits surrounded by line segment A-B-C-D-E-F-A in drawing 1, and that whose average crystal grain diameter d of a perovskite crystal is 0.10-0.25 micrometer is also used.

[0036]Although especially the dielectric membrane above-mentioned in this invention is desirable, it may be dielectric membrane, such as PZT except having described above, PLZT, BaTiO_3 , SrTiO_3 , and Ta_2O_5 , and is not limited in particular. Such a dielectric thin film layer is produced by publicly known methods, such as PVD, a CVD method, and a sol gel process.

[0037]The reason the dielectric membrane of the presentation expressed with the above-mentioned Pb-Mg-Nb system and $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ is desirable, Since it does not have macroscopic spontaneous polarization, the dielectric dispersion in high frequency is small, and it is because it was predicted theoretically that high specific inductive capacity is shown by fluctuation of the ion arrangement in a nano meter scale. In order to produce as a thin film gestalt, without changing the structure fluctuation of the nano meter scale in these bulk gestalt, Vapor phase synthetic methods, such as a sol gel process which can control the ion arrangement in composition ratio and a nano-scale from the stage in early stages of material composition or magnetron sputtering, and MOCVD, are the optimal. Therefore, what is called a Pb system relaxer dielectric that takes polarized structure in a local nano meter scale although it does not have macroscopic spontaneous polarization in bulk ceramics as a thin film candidate material, Its attention was paid to the $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ system material in which a high dielectric constant is shown by coexistence of a phase although it did not have spontaneous polarization after all.

[0038]Production of a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) thin film is explained.

[0039]At least one sort of lead compounds first chosen from leaden (Pb) organic acid salt, mineral salt, and an alkoxide R_1OH , It mixes to the solvent shown by $\text{R}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ and R_3COOH ($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: with a carbon numbers of one or more alkyl group). When a lead compound contains crystal water at this time, dehydrating treatment is carried out so that water may not exist in produced Pb precursor solution.

[0040]Next, the organic acid salt of Mg and Nb, mineral salt, at least one sort of Mg compounds chosen from an alkoxide, Nb compound is mixed to the solvent shown by the mole ratio of $\text{Mg:Nb}=1:2$ by R_1OH , $\text{R}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$, and R_3COOH ($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: with a carbon numbers of one or more alkyl group). The MgNb complex alkoxide molecule which performs predetermined operation after mixing, has absorption near 656-cm^{-1} in an IR

spectrum, and has a stable Mg-O-Nb combination under existence of the organic metallic compound of other nucleophilicity is compounded.

[0041] In order to obtain the MgNb complex alkoxide molecule which has absorption near 656-cm^{-1} in an IR spectrum, there are the following methods. (1) How to promote the deether reaction in intramolecular by mixing the alkoxide raw material of Mg and Nb to a solvent, and raising the temperature of a solution till the boiling point of a solvent, for example, performing reflux operation under coexistence of the catalyst of acid etc. (2) How to add the stabilizing agent represented by an acetic anhydride, ethanolamine, etc. after mixing the alkoxide raw material of Mg and Nb to a solvent as mentioned above, raising the temperature of a solution till the boiling point of a solvent and performing composite-ization by reflux operation. (3) How to promote the deester reaction in intramolecular by the reflux operation of carboxylate of Mg, and the alkoxide of Nb. (4) How to promote the dealcoholization reaction in intramolecular by the reflux operation of hydroxide of Mg, the alkoxide of Nb or the alkoxide of Mg, and hydroxide of Nb. (5) How to add stabilizing agents, such as the above-mentioned acetic anhydride and ethanolamine, in order to make nucleophilicity of a lead precursor small. By using one technique of more than, the MgNb complex alkoxide molecule which has a stable Mg-O-Nb combination under existence of other nucleophilicity organic metallic compounds is compoundable. The point of having a stable Mg-O-Nb combination also among these to the method of of (2) and (3) is desirable.

[0042] The mixed solution of water and a solvent is made under ** the compound above-mentioned MgNb complex alkoxide solution, partial hydrolysis is performed, and the MgNb sol in which the above-mentioned MgNb complex alkoxide carried out the polycondensation is made to form. Partial hydrolysis is the method of replacing a part of alkoxyl group of intramolecular by a hydroxyl group, and carrying out a polycondensation by drying or the dealcoholization reaction in the replaced intramolecular.

[0043] Produced Pb precursor solution, a MgNb complex alkoxide solution, or MgNb sol is mixed by the mole ratio of $\text{Pb}:(\text{Mg}+\text{Nb})=1:1$, and it is considered as a PMN precursor solution.

[0044] The produced PMN precursor solution is formed with techniques, such as a spin coat method, a dip coating method, and a spray method, on a substrate.

[0045] Heat treatment is performed for 1 minute at the temperature of 300°C - 400°C after membrane formation, the organic matter which remained in the film is burned, and it is considered as a gel film. As for 1 time of thickness, 0.1 micrometer or less is desirable.

[0046] After repeating membrane formation-heat treatment until it becomes predetermined thickness, it calcinates at 750°C - 850°C , and the dielectric membrane of the crystalline substance of this invention is produced. Although the thickness of the obtained dielectric membrane is 2 micrometers or less, it is because capacity will become small when a routing counter increases and a capacitor is constituted if it becomes thicker than this. Its 1 micrometer or less is desirable in respect of the ease of manufacture, and membranous degradation, and especially when the thickness of dielectric membrane takes membranous

insulation into consideration further, 0.3 micrometer - its 1 micrometer are desirable.

[0047]Also in the bottom of existence of other nucleophilicity organic metallic compounds using the technique of stabilizing the promotion of a reaction between the metallic compounds of Mg and Nb, and a complex alkoxide molecule, when such a PMN thin film compounds a MgNb complex alkoxide molecule, The feature is that is made to compound the MgNb complex alkoxide which has a stable Mg-O-Nb combination, and mixes the solution and Pb precursor solution containing this MgNb complex alkoxide molecule, and it compounds a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ precursor solution.

[0048]The MgNb precursor solution obtained by such a technique, In an infrared absorption spectrum (the following, IR spectrum), it has absorption near 656-cm^{-1} , The MgNb complex alkoxide molecule which already has the structure near a cholane byte (MgNb_2O_6) in the stage of a solution and which has a firm Mg-O-Nb combination is formed. For this reason, a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ precursor is formed, without being stable and destroying Mg-O-Nb combination to other nucleophilicity organic metallic compounds (for example, lead acetate).

[0049]The dielectric membrane of this invention is obtained by applying and calcinating this PMN precursor solution. In the case of a PMN thin film, the specific inductive capacity in 1 kHz (room temperature) of test frequencies by this 2500 or more. In the temperature characteristics of 2000 or more and specific inductive capacity, the percentage reduction of the specific inductive capacity at the time of direct-current 5v/micrometer electric field impression will be [the specific inductive capacity in 100 MHz (room temperature)] less than 40% less than (-40 ** - 85 **) **15%.

[0050]By carrying out hydrolysis treatment of the above-mentioned MgNb complex alkoxide molecule selectively, the MgNb sol of several nanometer order is formed and the Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 precursor containing the MgNb sol of several of this nanometer order is formed. The dielectric membrane of this invention is obtained by applying and calcinating this PMN precursor solution. Thereby, the same characteristic as the above is obtained.

[0051]A $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ system thin film is explained.

[0052]As for the dielectric membrane of this invention, when expressed $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$, x and y have the relation shown in drawing 1, and moreover, the average crystal grain diameter d satisfies 0.10-0.25 micrometer.

[0053]x and y carried out here within the limits surrounded by line segment A-B-C-D-E-F-A shown in drawing 1 because the temperature change rates of electric capacity became larger than **8% in -25-85 ** in being up rather than line segment B-C-D-E in drawing 1. When it is on the right of line segment E-F, it is because x becomes smaller than 1200 in specific inductive capacity in being larger than 0.10.

[0054]It is because the rate of change of the specific inductive capacity to a DC bias has x in the tendency which becomes larger than 30% in being smaller than 0.01 when it is on the

left of line segment A-B namely. It is because y is in the tendency for specific inductive capacity to become small according to the size effect of BaTiO_3 further again in being smaller than 0.01 when it is caudad rather than line segment F-A namely.

[0055]In this invention, it is desirable from the point that it has large specific inductive capacity that there is relation between x and y within limits surrounded by line segment A-B-D-G-A in drawing 1, and it improves the temperature characteristics and DC bias characteristics of electric capacity. Here, the points G (x, y) are (0.05, 0.01).

[0056]The average crystal grain diameter d was 0.10-0.25 micrometer because the average crystal grain diameter d had small specific inductive capacity when smaller than 0.10, and the temperature characteristics also worsened. It is because the rate of change of the specific inductive capacity to a DC bias will become large if the average crystal grain diameter d becomes larger than 0.25 micrometer. As for the average crystal grain diameter d, it is desirable that it is 0.14-0.25 micrometer from the point of improvement in specific inductive capacity.

[0057]As for the thickness of the dielectric membrane of this invention, 0.3-1 micrometer is desirable especially 5 micrometers or less from a viewpoint of insulation-proof and membranous homogeneity.

[0058]The dielectric membrane of this invention is a perovskite type multiple oxide which contains Ba, Ti, Zr, and Sn as a metallic element first, The value of x and y when these ingredients are expressed as $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ produces the raw material solution within the limits surrounded by the line segment of drawing 1, After applying this solution on a substrate, heat treatment desiccation is carried out, spreading and heat treatment are repeated, and it is obtained by forming and calcinating the film of desired thickness.

[0059]That is, the dielectric membrane of this invention has a desirable thing in which control of the crystal grain diameter in control of a presentation of each ingredient, thickness, and a particle field (0.05-1 micrometer) is comparatively easy and to form by the following methods.

[0060]First, an organic metallic compound like Ba, Ti, Zr, the organic acid salt containing each metal ion of Sn, mineral salt, or a metal alkoxide is used as a starting material, It mixes so that the range of x and y in $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ may serve as a presentation with which it is satisfied of within the limits of the line segment of drawing 1, and a raw material solution is prepared. Next, this raw material solution is applied on a substrate. Spreading of a solution can be performed by various methods, such as spin coating and dip coating. It may prepare to a desired presentation by producing independently a $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ solution, and applying it by turns.

[0061]Next, in order to remove an organic matter from the coat applied on the substrate in this way, heat treatment is performed for 5 seconds - 2 minutes at 200-600 ** in the atmosphere, and after this, in order to crystallize, heat treatment for crystallization is

performed for 30 seconds - 10 minutes at 700-900 ** in the atmosphere. The dielectric membrane of desired thickness is obtained by repeating a series of processes of these spreading - heat treatment for crystallization, In order to obtain the average crystal grain diameter of 0.10-0.25 micrometer finally, 3-hour calcination for 10 minutes - is performed at 1050-1140 ** in an oxygen containing atmosphere, and the dielectric membrane of 5 micrometers or less, for example, this invention of 0.3-2 micrometers of thickness, is obtained. An average crystal grain diameter is controllable by calcination temperature or firing time.

[0062]In this invention, although Sr, Ca, Na, etc. may mix at 1 or less % of the weight as an inevitable impurity, it is uninfluential in the characteristic.

[0063] $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr}) \text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn}) \text{O}_3$ other than the crystal phase to which the obtained dielectric membrane is expressed with $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ may deposit.

[0064]In such a $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ system thin film. By carrying out specified quantity substitution of the Ti atoms of BaTiO_3 by Zr atom and Sn atom, when the phase transition point of three points is shifted near a room temperature and three kinds of phase transition peaks lap at a room temperature, high specific inductive capacity is realized.

[0065]In $\text{BaTi}_{1-A}\text{Zr}_A\text{O}_3$ and $\text{BaTi}_{1-B}\text{Sn}_B\text{O}_3$. Since the phase transition points of three points differ to the same amount of B site substitution, temperature characteristics become good by adjusting x and y in $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$, maintaining high permittivity.

[0066]Since paraelectrics character appears in ferroelectric character when the average crystal grain diameter in a thin film is furthermore made fine, decline in the specific inductive capacity in the state where it required direct current voltage although some specific inductive capacity fell is controlled, and DC bias characteristics become good.

[0067]Also in a high frequency region like 100 MHz (room temperature) of test frequencies, in order that the spontaneous polarization which is the origin of ferroelectricity may disappear, the frequency dispersion of the dielectric constant resulting from spontaneous polarization becomes small, and also in a high frequency region, it has big specific inductive capacity further again.

[0068]Namely, the specific inductive capacity of dielectric membrane is 1200 and 1100 or more in 1 kHz of test frequencies, and 100 MHz, respectively, Since the temperature characteristics of electric capacity and the percentage reduction (DC bias characteristics) of the electric capacity satisfy the B weighting in the JIS of a capacitor, and according to direct-current-voltage impression are as small as less than 30% at the time of a 5v/micrometer applied electric field, Not only in a low frequency wave, the ceramic condenser outstanding as a capacitor for high frequency circuits, such as an IC like a bypass capacitor or a decoupling capacitor, can be obtained.

[0069]The lamination type thin film capacitor of this invention laminates by turns two or more rectangular form electrodes which consist of a shorter side and a long side on a

substrate, and two or more dielectric membrane, and forms a capacity extraction part in the long side of the uniform direction of a rectangular form electrode, respectively.

A substrate, an electrode, and dielectric membrane are as having described above.

[0070]One example of the lamination type thin film capacitor of this invention is shown in drawing 4 and drawing 5. The plural laminates of the rectangular form electrode 21 which this lamination type thin film capacitor becomes from a shorter side and a long side, and the dielectric membrane 22 are carried out by turns.

And the rectangular form electrode 21 comprises the rectangular form electrode 21a of odd layers, and the rectangular form electrode 21b of even layers.

[0071]As shown in drawing 5, in the long side of the uniform direction of the rectangular form electrodes 21a and 21b, respectively And the capacity extraction part 23a, The capacity extraction part 23a which 23b was formed the piece every and formed in the rectangular form electrode 21a of odd layers is connected with the terminal electrode 25a, and the capacity extraction part 23b formed in the rectangular form electrode 21b of even layers is connected with the terminal electrode 25b. The terminal electrodes 25a and 25b are formed in the shape of an L character, and a vamp is formed in the upper surface with solder, and it is connected to it in an external circuit, for example.

[0072]The dielectric membrane 22 is formed in the upper surface of the rectangular form electrode 21a of odd layers formed in the top layer, and the insulation of the terminal electrodes 25a and 25b is achieved. Between the side tips of the terminal electrode 25a and the rectangular form electrode 21b, between the side tips of the terminal electrode 25b and the rectangular form electrode 21a, it fills up with the insulation material of an insulating layer, for example, a dielectric layer, and an identical material, and the insulation is achieved. The insulation material of a dielectric layer and an identical material is covered by the sides other than the terminal electrode of a layered product, and the insulation is achieved.

[0073]The rectangular form electrodes 21a and 21b and the dielectric membrane 22 of such a lamination type thin film capacitor are formed like the above. The key map of the lamination type thin film capacitor of this invention is shown in drawing 6 - drawing 9.

[0074]

[Example]First, the dielectric membrane which consists of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, and the dielectric membrane with which it is expressed as $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ were produced, and the characteristic was evaluated.

[0075]** Weighing of production acetic acid Mg and Nb ethoxide of dielectric membrane which consist of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ is carried out by the mole ratio of 1:2, Reflux operation (it is 24 hours at 124 **) was performed in 2-methoxyethanol, and the MgNb complex alkoxide solution (Mg=4.95mmol, Nb=10.05mmol, 2-methoxyethanol 150mmol) was

compounded. Next, 2-methoxyethanol of lead acetate (anhydride) 15mmol and 150mmol was mixed, and Pb precursor solution was compounded by the distillation operation in 120 **.

[0076]The MgNb precursor solution and Pb precursor solution were mixed so that it might be set to mole-ratio $\text{Pb}:(\text{Mg}+\text{Nb}) = 1:1$, and it agitated enough at the room temperature, and the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) precursor solution was compounded. The concentration of this solution was diluted with 2-methoxyethanol about 3 times, and it was considered as the coating solution.

[0077]After Pt (111) used as an electrode made the surface of the above-mentioned Pt electrode on the sapphire single crystal substrate by which weld slag vacuum evaporation was carried out apply and dry said coating solution by a spin coater at 650 **, it heat-treated for 1 minute at 300 **, and the gel film was produced. After repeating operation of spreading-heat treatment of a coating solution, calcination for 1 minute (inside of the atmosphere) was performed at 830 **, and three kinds of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films, 0.5 micrometer of thickness, 1.0 micrometer, and 2.0 micrometers, were obtained. When the perovskite yield was calculated from the X diffraction result of the obtained thin film, it was about 95%, respectively.

[0078]A gold electrode 0.2 mm in diameter is formed in all the produced thin film surfaces by weld slag vacuum evaporation, As a result of producing a thin film capacitor and searching for specific inductive capacity and dielectric loss on conditions (25 ** and 1 kHz (Ac100mV)) using an LCR meter (product 4284A made by Hewlett Packard), specific inductive capacity was 2620 and dielectric loss was 0.036, respectively. The temperature-characteristics evaluation result of the specific inductive capacity in a -40 ** to +85 ** temperature requirement is shown in drawing 10. The temperature change rates ($\Delta k/k$ (25 **)) of the specific inductive capacity k were -9.6% to +6.0%, and less than **15%. It is specific inductive capacity [in / Δk can be set to variation with a specific inductive capacity of -40 ** to +85 **, and / in k (25 **) / 25 **].

[0079]The direct-current electric field dependency of specific inductive capacity is shown in drawing 11. The percentage reduction of the specific inductive capacity in a 5v/micrometer direct-current electric field was less than 40%.

[0080]The impedance characteristic in 1.8 GHz was measured using the impedance analyzer (HP4291A by Hewlett Packard) from 1 MHz of the above-mentioned thin film capacitor. An electrode area and electrode thickness were changed and the capacity C and the inductance L of the thin film capacitor were adjusted so that the resonance frequency of a thin film capacitor might be set to not less than 300 MHz. It was 2040, when capacity was computed from the impedance in 100 MHz of test frequencies and having been asked for specific inductive capacity. The frequency characteristic of specific inductive capacity is shown in drawing 12. Temperature characteristics and direct-current electric field dependency were the same as the result in 1 kHz.

[0081]** Tetra-****- propoxytitanium which is a production starting material of the dielectric membrane with which it is expressed as $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$, A tetra-n-propoxyzirconium and tetra-****- propoxytin were melted in 2-methoxyethanol which is a solvent, and the titanium solution, the zirconium solution, and tin fluid of 0.4M (mol/l.) concentration were produced, respectively. Metal barium was dissolved in 2-methoxyethanol which is a solvent, and the barium fluid of 0.4 M concentration was produced. four sorts of these solutions -- $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ -- a table -- it mixed so that x and y at the time might become a value of Table 1 in the bottom, and the raw material solution was prepared.

[0082]Subsequently, heat treatment desiccation was performed for 1 minute at 300 ** among the atmosphere to the coat obtained by carrying out the spin coat of these each raw material solution on a platinum (Pt) board, respectively, and heat treatment for crystallization was performed for 5 minutes at 750 ** among the atmosphere after this. The dielectric membrane which forms the thin film a 30 times repetition deed and whose thickness are 0.8 micrometer about a series of processes from spreading of the solution by such a spin coat to heat treatment for crystallization, performs calcination at 1050-1140 ** among oxygen environment for 1 hour, and has the average crystal grain diameter d of Table 1 by 0.6 micrometer of thickness was obtained.

[0083]When X diffraction measurement (XRD) analyzed the obtained dielectric membrane, as for all, the peak of the perovskite type oxide was checked. Dielectric membrane was observed with the scanning electron microscope (SEM), and the average crystal grain diameter was measured. Evaluation of dielectric characteristics vapor-deposited Au on dielectric membrane, was used as the upper electrode, and was performed by forming the Pt layer and plate capacitor which are lower electrodes. The LCR meter performed measurement and they could be f= 1 kHz of test frequencies, and impressed-electromotive-force $V_{\text{rms}} = 100\text{mV}$. A rate of change with the specific inductive capacity (K) in a room temperature, a dielectric loss (DF), and an electric capacity of -25 ** and 85 ** is measured, and these results are shown in Table 1.

[0084]A rate of change (%) with an electric capacity of -25 ** makes -25 ** electric capacity C_{-25} , When electric capacity of 25 ** is made into C_{25} , by $x(C_{-25}-C_{25}) 100 / C_{25}$, ask and a rate of change (%) with an electric capacity of 85 **, When electric capacity of 85 ** was made into C_{85} and electric capacity of 25 ** was made into C_{25} , it asked by $x(C_{85}-C_{25}) 100 / C_{25}$. When it was considered as electric capacity C_1 when electric capacity C_0 when not impressing voltage for DC bias characteristics and the voltage of 5v/micrometer were impressed, it asked by $(C_0-C_1)/C_0 \times 100$ and indicated to Table 1.

[0085]Characterization at 1 MHz - 1.8 GHz was performed using the impedance analyzer (HP4291A by Hewlett Packard, fixture HP16092A). Measurement of the impedance frequency characteristic estimated the equivalent series capacitance at 100 MHz (room temperature), and it asked for specific inductive capacity by it. These results are shown in

Table 1.

[0086]

[Table 1]

試料 No.	x 値	y 値	平均結晶 粒径 d (μm)	比誘電 率	比誘電 率	誘電損失	DC 偏置 特性	静電容量の 温度変化率 (%)	
				K 1kHz	K 100MHz	DF %	E=5V/ μm %	-25 $^{\circ}\text{C}$	85 $^{\circ}\text{C}$
1	0.010	0.010	0.25	1890	1701	2.76	24.3	-4.50	-4.2
2	0.010	0.020	0.22	1790	1629	2.62	24.2	-5.60	-2.2
3	0.010	0.035	0.21	1780	1655	2.43	25.1	-5.32	-3.0
4	0.010	0.050	0.19	1770	1663	2.23	27.0	-5.08	-3.9
5	0.010	0.065	0.17	1735	1648	2.15	29.2	-3.80	-13.5
6	0.025	0.010	0.20	1473	1369	2.42	17.3	-5.50	-1.4
7	0.025	0.020	0.17	1510	1419	2.23	17.5	-7.10	1.8
8	0.025	0.035	0.15	1520	1444	2.20	18.0	-6.50	1.9
9	0.025	0.050	0.14	1520	1444	2.06	19.9	-5.80	2.0
10	0.025	0.065	0.13	1500	1455	1.81	22.4	-6.00	-7.3
11	0.025	0.080	0.13	1325	1285	1.73	25.0	2.20	-7.7
12	0.025	0.100	0.10	1115	1093	1.55	26.1	12.50	-21.0
13	0.050	0.010	0.17	1490	1430	2.54	23.4	-5.40	-2.0
14	0.050	0.020	0.15	1540	1478	2.21	23.5	-6.20	1.6
15	0.050	0.035	0.14	1520	1474	2.16	25.1	-5.80	0.7
16	0.050	0.050	0.14	1505	1459	2.11	26.5	-5.30	0
17	0.050	0.065	0.12	1500	1470	1.76	28.6	-8.00	-13.3
18	0.080	0.010	0.15	1340	1299	2.37	18.6	-3.90	-1.6
19	0.080	0.020	0.14	1380	1352	2.10	18.3	-4.50	0.7
20	0.080	0.035	0.13	1375	1347	2.07	21.0	-4.30	0
21	0.080	0.050	0.12	1350	1323	2.00	22.5	-3.60	-0.9
22	0.080	0.065	0.11	1320	1293	1.92	23.5	-5.80	-14.0
23	0.100	0.010	0.13	1205	1169	2.20	14.7	-2.50	-1.1
24	0.100	0.020	0.13	1240	1202	2.01	15.3	-3.20	0
25	0.100	0.035	0.12	1225	1200	1.95	16.8	-2.70	-0.8
26	0.100	0.050	0.10	1200	1176	1.88	18.2	-2.10	-1.7
27	0.100	0.065	0.09	1170	1158	1.75	20.7	5.50	-13.2
28	0.110	0.010	0.12	1080	1058	2.11	11.0	-1.30	-0.7
29	0.110	0.050	0.08	1030	1019	1.67	16.0	-1.40	-3.1

[0087]As shown in Table 1, the dielectric membrane of this invention surrounded by the line segment of the point A, B, and C of drawing 1, D, E, F, and A, The specific inductive capacity at 1 kHz and 100 MHz (room temperature) has 1200 and high permittivity of 1100 or more, respectively, and its temperature change rates of electric capacity are also as small as **8% or less, and it understands [2.76% or less and] that dielectric loss is also small.

[0088]In a with a particle diameter [below 0.10 micrometer] sample (No.27, 29), the specific inductive capacity at 1 kHz is less than 1200, or the specific inductive capacity of 100 MHz will be less than 1100.

[0089]Change of electric capacity [as opposed to a DC bias at this invention], At the time of 5v [/micrometer] impression, it is less than 30% of fall, and the specific inductive capacity at 1 kHz and 100 MHz (room temperature) is 1200 and 1100 or more, respectively, and it turns out that the temperature change rates of electric capacity are less than **8%.

[0090]The 1st platinum electrode layer was formed by the weld slag of the platinum target with the 1st mask pattern on the alumina sintered body board with an example 1 thickness of 0.25 mm. Formation of the electrode layer used the high frequency magnetron sputtering method. Ar gas was introduced in the process chamber as gas for weld slag, and the pressure was maintained to 6.7 Pa with evacuation.

[0091]A substrate holder and three target holders are installed in a process chamber, and the weld slag from three kinds of target materials is possible. The substrate holder was moved to the target positions of the material kind which forms membranes at the time of weld slag, and the distance between substrate-targets was fixed to 60 mm.

[0092]Between the substrate holder and the target, the seal of approval of the high frequency voltage of 13.56 MHz was carried out by the external RF generator, by the magnetron magnetic field formed with the permanent magnet installed in the target back, high-density plasma was made to generate near the target, and the weld slag of the target surface was performed. The seal of approval of high frequency voltage was possible independently of three targets, and in this example, the seal of approval of it was carried out only to the target of the maximum contiguity in a substrate, and it generated plasma. The substrate holder has a heating machine style with a heater, and the substrate temperature under weld slag membrane formation was controlled to become fixed.

[0093]Three kinds of 0.1-mm-thick metallic masks are installed in the target side of the substrate installed in the substrate holder, and it was considered as the structure which a required mask can set to a substrate film formation surface according to a membrane formation pattern.

[0094]After applying and drying the coating solution which consists of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ obtained by [as having described above] by a spin coater on the alumina substrate in which the 1st electrode layer was formed, it heat-treated for 1 minute at 300 **, and the gel film was produced. After repeating operation of spreading-heat treatment of a coating solution, calcination for 1 minute (inside of the atmosphere) was performed at 830 **, and the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film was obtained.

[0095]Resist was applied on the obtained above-mentioned dielectric membrane, negatives were exposed and developed according to the photo lithography process, and dielectric membrane was patterned after pattern shape by the wet etching which makes this a mask. Then, the 2nd platinum electrode layer was formed by the sputtering technique. The capacitor shown in drawing 2 and drawing 3 was produced.

[0096]The impedance characteristic of 1.8 GHz was measured using the impedance analyzer (HP4291A by Hewlett Packard) from 1 MHz of the thin film capacitor of the basic structure which consists of one layer of produced dielectric membrane. A result is shown in Table 2.

[0097]

[Table 2]

試料 No.	電流 方向	a mm	b mm	b/a	容量C nF	C/ab nF/mm ²	インダクタンス L (pH)	抵抗R Ω	共振周波数 f ₀ (MHz)
1	逆	0.25	1.00	4.00	8.8	35	120	0.5	155
2	逆	0.35	0.70	2.00	8.7	35	130	0.5	147
3	逆	0.50	0.50	1.00	8.8	35	190	0.5	134
* 4	逆	0.71	0.35	0.49	8.9	36	290	0.6	99
* 5	逆	1.00	0.25	0.25	8.6	34	340	0.6	93
6	逆	0.30	0.30	1.00	3.1	34	150	0.4	233
* 7	順	0.35	0.70	2.00	9.0	36	440	0.6	80
* 8	順	0.71	0.35	0.49	9.0	36	840	0.6	58
* 9	逆	0.50	1.00	2.00	1.1	2.2	2750	0.1	91

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0098]In the case of the sample number 4, from this table 2, with the structure of drawing 2, for example a= 0.71 mm, It was b= 0.35 mm, and the capacity component showed the value of 8.9nF and inductance component 290pH, resonance frequency was 99 MHz, and the resistance component (impedance) in resonance frequency was 0.6ohm.

[0099]When the thin film capacitor was fractured and scanning electron microscope (SEM) observation was performed about sample No.1-8, the thickness of dielectric membrane was about 0.5 micrometer. In the case of the sample number (a= 0.35 mm and b= 0.70 mm) 2, the capacity component showed the value of 8.7nF and inductance component 130pH, resonance frequency was 147 MHz, and the resistance component was 0.5ohm. If an electrode area is made smaller, capacity, inductance, and any value of resistance can be made small.

[0100]When the current which flows into a pair of electrode with the structure of drawing 3 was a forward direction and it was a= 0.71 mm and b= 0.35 mm (sample number 8), as for 9.0nF and an inductance component, those with 0.6 ohm and the resonance frequency of 840pH and a resistance component were [capacity component] 58 MHz. Even when it was a time (sample number 7) of current routes being a= 0.35 short mm and b= 0.70 mm, as for 9.0nF and an inductance component, 440pH and the resistance component of the capacity component were 0.6ohm, and resonance frequency was 80 MHz.

[0101]Although the result of the sample numbers 1-9 was shown in Table 2, it inserted in the sample number 9 for comparison of the result of a monolayer capacitor with a thickness of 10 micrometers which comprises a bulk sintered compact of BaTiO₃. It turns out that the capacity per unit area is small single or more figures compared with the thin film capacitor of this invention.

[0102]From the result of these tables 2, the capacity of a hit is 1 to 10nF much more, and with and the large scale more than 20 nF(s)/mm² per unit area. That resonance frequency can obtain a not less than 100-MHz veneer capacitor, It has the electrode structure of as [whose current which flows into an electrode is an opposite direction], and it is required for the aspect ratio (b/a) of drawing 2 to be one or more, and for inductance to be 200 or less pH, and when b/a is two or more, it turns out that it is the most desirable.

[0103]The large scale more than 20 nF/mm hit² was further acquired for drawing 2 and both the structures of drawing 3. Took especially the structure of drawing 2, using said PMN thin film, when electrode shape was a= 0.35 mm and b= 0.70 mm, the characteristic that capacity is 8.7nF (35 nF/mm²) and inductance 130pH, and resonance frequency is 147 MHz was shown, but. Although the value whose capacity is almost equivalent was obtained in the structure of drawing 3, inductance was 440pH and its resonance frequency was as low as 80 MHz. The electrode structure of this drawing 3 is the same as the conventional laminated chip capacitor, and now, the value of inductance cannot be conventionally decreased substantially from a level, and it turns out that a not less than 100-MHz mass decoupling capacitor is unrealizable.

[0104]The coating solution which consists of example $2\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ (x= 0.05, y= 0.02, sample No.14 of Table 1) was produced as mentioned above, and the thin film capacitor of the same electrode shape as the sample of Example 1 was produced like the above-mentioned Example 1. It asked like the above-mentioned example about the characteristic of this thin film capacitor. The result was indicated to Table 3.

[0105]

[Table 3]

試料 No.	電流 方向	a mm	b mm	b/a	容量C nF	C/ab nF/mm ²	インダクタ ンス (pH)	抵抗R Ω	共振周波数 f ₀ (MHz)
10	逆	0.25	1.00	4.00	6.5	26	125	0.5	177
11	逆	0.35	0.70	2.00	6.5	26	130	0.5	172
12	逆	0.50	0.50	1.00	6.6	25	196	0.5	150
*13	逆	0.71	0.35	0.49	6.6	26	398	0.6	98
*14	逆	1.00	0.25	0.25	6.5	25	430	0.5	95
15	逆	0.30	0.30	1.00	2.3	24	160	0.4	260
*16	順	0.35	0.70	2.00	6.6	26	450	0.6	92
*17	順	0.71	0.35	0.49	6.7	25	895	0.6	65
*18	逆	0.50	1.00	2.00	1.1	2.2	2750	0.1	91

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0106]From this table 3, the capacity of a hit is 1 to 10nF much more, and with and the large scale of 20 nF(s)/mm² per unit area. That resonance frequency can obtain a not less than 100-MHz veneer capacitor has the electrode structure of as [whose current which flows into an electrode is an opposite direction], and it turns out that the aspect ratio (b/a) of drawing 2 is one or more, and inductance is 200 or less pH.

[0107]The lamination type thin film capacitor as shown in drawing 4 was produced like example 3 Example 1.

[0108]That is, it carried out by repeating the process of producing a platinum electrode by magnetron sputtering on an alumina substrate, and producing dielectric membrane by a sol gel process on it.

[0109]It is the structure which provided two extraction electrode parts in the topmost part as

a terminal electrode.

[0110]The impedance characteristic in 1.8 GHz was measured using the impedance analyzer (HP4291A by Hewlett Packard) from 1 MHz of the produced thin film capacitor. In $axb=0.35 \times 0.70\text{-mm}^2$, when the number of dielectric membrane was [effective electrode area] five, 42.5nF (hitting further 34.2 nF/mm^2) and effective inductance were [35pH and effective resistance] 100mohms, and the resonance frequency was 130 MHz in effective capacity. In $axb=0.2 \times 0.2\text{-mm}^2$, when the number of dielectric membrane was [an electrode area] ten, 14.3nF (hitting further 35.8 nF/mm^2) and effective inductance were [20pH and effective resistance] 55mohms, and the resonance frequency was 298 MHz in effective capacity.

[0111]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above, in this invention, the capacity extraction part was formed in the long side of a rectangular form electrode in the uniform direction.

Therefore, the direction of current which flows through an electrode turns into an opposite direction, moreover the course into which current flows can be shortened, and, thereby, low inductance-ization can be attained.

In a high frequency region, a mass thin film capacitor can be obtained by using the dielectric membrane which has high specific inductive capacity also in a high frequency region.

[0112]Therefore, the large scale more than 20 nF(s)/mm^2 per much more unit area, And a thin film decoupling capacitor with low inductance (100 or less pH) and the resonance frequency of not less than 100 MHz can be provided, Effective removal of the simultaneous change noise in the high-speed digital IC circuit which operates by a 1-GHz clock frequency from several 100 MHz, and steady stabilization of power supply voltage can be attained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]In empirical formula $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$, it is the figure which indicated x on the horizontal axis and indicated y on the vertical axis.

[Drawing 2]It is a perspective view showing the basic constitution of the thin film capacitor of this invention.

[Drawing 3]It is a perspective view showing the basic constitution of the conventional thin film capacitor.

[Drawing 4]It is a perspective view showing the basic constitution of the lamination type thin film capacitor of this invention.

[Drawing 5](a) is the sectional view which met the a-a line of drawing 3, and the sectional view where (b) met the b-b line of drawing 3.

[Drawing 6]It is a perspective view showing the key map of the lamination type thin film capacitor of this invention.

[Drawing 7]It is the side view seen from the direction of A of drawing 6.

[Drawing 8]It is the side view seen from the direction of B of drawing 6.

[Drawing 9]It is the front view seen from the direction of C of drawing 6.

[Drawing 10]It is a figure showing the temperature characteristics of the specific inductive capacity in 1 kHz of test frequencies of the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film produced in the example.

[Drawing 11]It is a figure showing the direct-current electric field dependency of the specific inductive capacity in 1 kHz of test frequencies of the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film produced in the example.

[Drawing 12]It is a figure showing the frequency characteristic of the specific inductive capacity of the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film produced in the example.

[Description of Notations]

1 ... Substrate

2, 4, 21a, 21b ... Rectangular form electrode

3, 22 ... Dielectric membrane

5, 23a, 23b ... Capacity extraction part

25a, 25b ... Terminal electrode

[Translation done.]